ORSAY
Série A
N° d'ordre 192

THESE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-Yves GUENNEC
INGENIEUR ENSCB

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT DU TECHNETIUM TETRAVALENT A L'ECHELLE DES INDICATEURS EN MILIEU AQUEUX

Soutenue le 26 juin 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	M. LEFORT	Président
	R. GUILLAUMONT M. GENET	Examinateurs
	R. HENRY	Membre invité

ORSAY
Série A
N° d'ordre 192

THESE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-Yves GUENNEC

INGENIEUR ENSCB

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT DU TECHNETIUM TETRAVALENT A L'ECHELLE DES INDICATEURS EN MILIEU AQUEUX

Soutenue le 26 juin 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	M. LEFORT	Président
	R. GUILLAUMONT M. GENET	Examinateurs
	R. HENRY	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

à mes parents

à ma femme

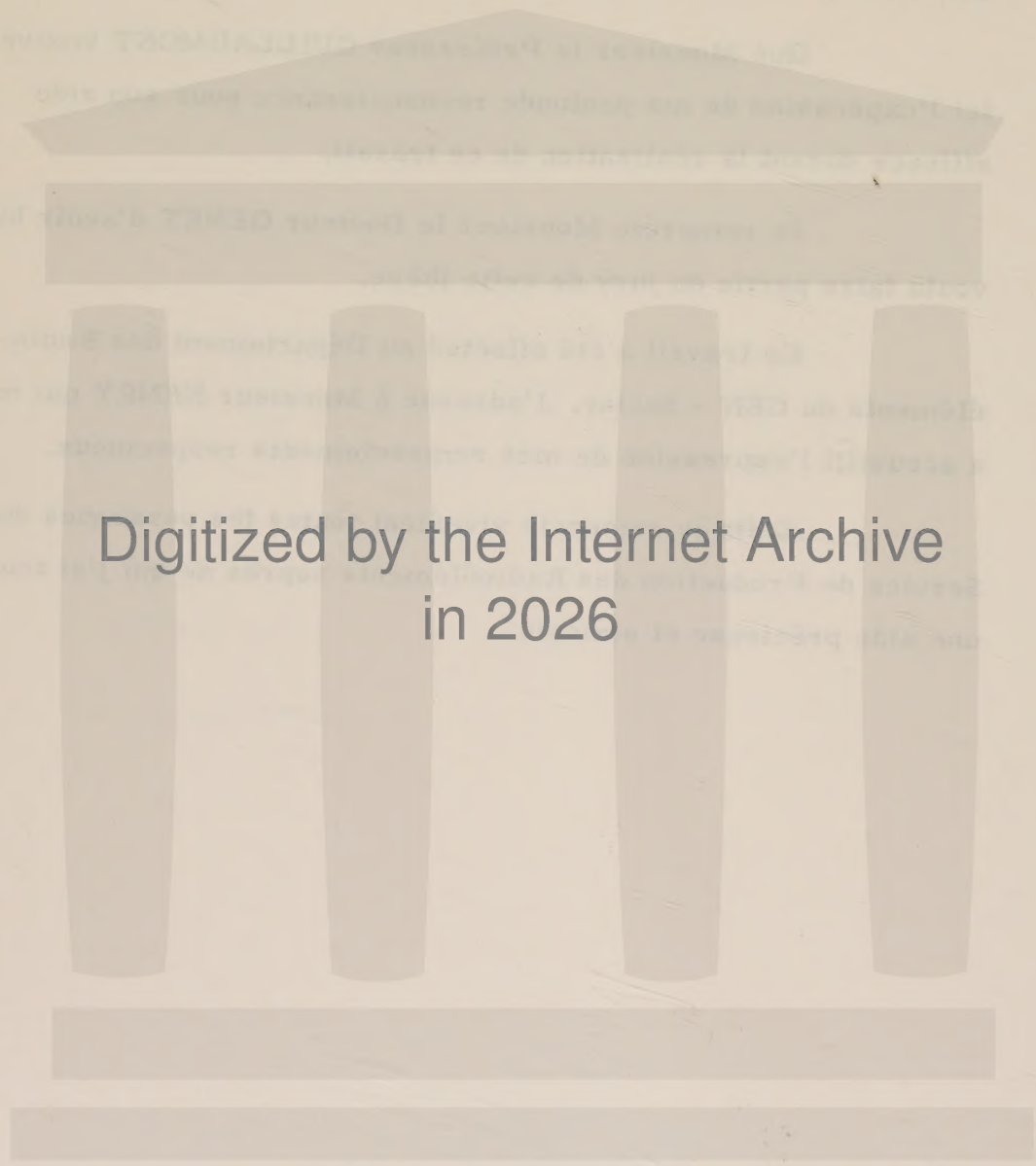
Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur LEFORT qui a bien voulu accepter la direction de ce travail.

Que Monsieur le Professeur GUILLAUMONT trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour son aide efficace durant la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur le Docteur GENET d'avoir bien voulu faire partie du jury de cette thèse.

Ce travail a été effectué au Département des Radio-éléments du CEN - Saclay. J'adresse à Monsieur HENRY qui m'y a accueilli l'expression de mes remerciements respectueux.

Enfin je remercie vivement toutes les personnes du Service de Production des Radioéléments auprès de qui j'ai trouvé une aide précieuse et amicale.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544721_0006

PLAN DE L'ETUDE

Page

INTRODUCTION 1

Chapitre I - METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR L'ETUDE DES VALENCES IV et VII DE ^{99m}Tc EN SOLUTION AQUEUSE 4

I. COMPORTEMENT DE Tc(IV) et de Tc(VII) EN MILIEU AQUEUX 4

I.1. Propriétés de Tc(VII) en milieux aqueux 4

I.2. Méthodes de préparation et comportement de Tc(IV) en solution aqueuse 5

I.3. Partage du technétium entre deux phases 6

I.3.1 - Chromatographie 7

I.3.2 - Extraction par solvant 7

II. LES METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES 8

II.1. Méthodes et techniques 8

II.1.1 - Ultrafiltration et dialyse 8

II.1.2 - Electrophorèse et chromatographie sur papier 9

II.1.3 - Séparation sur gel de Séphadex 10

II.1.4 - Extraction par solvant 10

II.1.5 - Mesure de la radioactivité 11

Chapitre II - ETUDE DU TECHNETIUM TETRAVALENT EN MILIEU PERCHLORIQUE 13

I. PREPARATION DE Tc(IV) EN MILIEU PERCHLORIQUE 13

Page

II. ETUDE DES DIFFERENTES FORMES DE Tc(IV) 15

II.1. Observations expérimentales 15

II.1.1 - Ultrafiltration et dialyse 15
II.1.2 - Electrophorèse 16
II.1.3 - Chromatographie sur papier 16

II.2. Interprétation des résultats 22

III. IDENTIFICATION D'UNE FORME CATIONIQUE DE Tc(IV) 23

III.1. Propriétés des chélatants utilisés 23
III.2. Résultats expérimentaux 26

III.2.1 - Extraction directe par le TTA et le DBM 26
III.2.2 - Extraction en retour par le TTA 29
III.2.3 - Extraction directe par l'HDEHP 33
III.2.4 - Extraction de Tc(IV) en retour par l'HDEHP 34

III.3. Interprétation des résultats 37

Chapitre III - ETUDE DE LA REDUCTION DU TECHNETIUM HEPTAVALENT EN MILIEU CHLORHYDRIQUE 45

I. MESURE PAR EXTRACTION AVEC LE TETRAPHENYLARSONIUM DU POURCENTAGE DE TcO_4^- NON REDUIT 46

II. ESSAIS D'IDENTIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER DES DIFFERENTES FORMES REDUITES 51

III. REDUCTION DE TcO_4^- PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRE (12M) 54

IV. ETUDE EN MILIEU CHLORO-PERCHLORIQUE DE LA REDUCTION DE Tc(VII) 59

IV.1. Etude de la réduction par chromatographie sur papier 59

IV.1.1 - Effet du pH 59
IV.1.2 - Réduction dans $HClO_4$ 1,0M 59

IV.2. Essais d'identification des complexes Tc(IV)-Cl 62

Page

Chapitre IV - ETUDE DE LA FORMATION D'UN COMPLEXE DE ^{99m}Tc UTILISE EN SCINTIGRAPHIE 69

I. INDICATIONS SUR LE COMPLEXE OBTENUES PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER ET FILTRATION SUR GEL DE SEPHADEX 70

I.1. Préparation du complexe 70
I.2. Identification des différents états du technétium ... 71

II. ETUDE PAR EXTRACTION PAR SOLVANT DES CONDITIONS DE FORMATION DU COMPLEXE 73

II.1. Réduction de Tc(VII) par l'acide ascorbique en milieu HCl 1M et en fonction du pH..... 75
II.2. Réduction de Tc(VII) par l'acide ascorbique à pH7 . 77
II.3. Réduction de Tc(VII) par le fer divalent 77
II.4. Comportement du technétium en présence de fer et d'acide ascorbique 82

II.4.1 - Influence de l'acide ascorbique et du fer en milieu HCl 1M 82
II.4.2 - Etude en fonction du pH 82
II.4.3 - Comportement du technétium à pH7 82

II.5. Interprétation des résultats 84

CONCLUSION 93

BIBLIOGRAPHIE 95

INTRODUCTION

Dans sa classification périodique, MENDELEEV dès 1867 avait prévu l'existence d'un élément de numéro atomique 43. Mais c'est en 1937 que PERRIER et SEGRE l'ont identifié pour la première fois à partir du molybdène irradié [1]. Connu d'abord sous le nom d'eka-manganèse puis de masurium, il est en 1946 définitivement appelé "technétium" pour rappeler que c'est le premier élément inconnu préparé artificiellement [2].

Ses 20 isotopes connus sont tous radioactifs, leurs périodes allant de quelques secondes à 10^6 ans. Le technétium est présent dans les systèmes où s'élabore la matière comme les étoiles [3][4]. Sur la terre, seuls les minerais de molybdène et d'uranium en contiennent des traces infimes dues à l'action du rayonnement cosmique sur le molybdène et à la filiation de l'uranium. L'isotope de masse 99 du technétium constitue environ 6% des produits de fission de l'uranium mais par irradiation du molybdène on peut préparer presque tous les isotopes de l'élément.

Le technétium est un élément 4d du groupe 7a mais à cause de sa récente découverte toutes ses propriétés chimiques et ses caractères analytiques ne sont pas encore connus.

Ce sont les deux isomères nucléaires 99 et 99m de périodes respectives $2{,}1 \times 10^5$ ans et 6 heures qui sont les plus accessibles. ^{99}Tc obtenu à l'échelle pondérale à partir des produits de fission, a été utilisé pour étudier les propriétés chimiques de l'élément et a permis d'isoler un certain nombre de composés. Quant au ^{99m}Tc qui ne peut être étudié qu'à l'échelle des indicateurs, compte-tenu de sa

période, son importance croissante est due à son utilisation dans la scintigraphie médicale sous forme de "produits radiopharmaceutiques". Ses caractéristiques physiques (période, rayonnement) et biologiques (localisation rapide et sélective dans l'organisme, faible période biologique) le font préférer à de nombreux autres radionucléides.

C'est en 1962 que HARPER reconnaît les propriétés spécialement appropriées de ^{99m}Tc pour la scintigraphie médicale [6]. Il l'utilise, le premier, à l'état de pertechnétate pour en étudier le comportement in-vivo. En 1963, avec ses collaborateurs il prépare un sulfure de technétium colloïdal [7]. Puis à partir de 1964, la multiplication des composés : ^{99m}Tc-hydroxyde de fer [8], ^{99m}Tc-citrate [9], ^{99m}Tc-albumine [10], ..., n'a cessé de croître. Ils sont généralement préparés en associant au technétium heptavalent un réducteur et une molécule complexante. Suivant l'état (colloïdal ou complexé) sous lequel il est véhiculé dans l'organisme, il se fixe sélectivement sur tel ou tel organe et permet ainsi de visualiser ce dernier par scintigraphie.

Ces nombreux composés peuvent se diviser en deux catégories :

- La première comporte les précipités d'un élément étranger ou des colloïdes sur lesquels le technétium est adsorbé et ne forme donc pas de liaisons très fortes avec son support.
- La seconde renferme les complexes : Tc-Fe-acide ascorbique, Tc-Sn-DTPA, Tc-Sn-polyphosphate, Tc-albumine et Tc-acides aminés.

Si la littérature concernant la préparation et l'utilisation de ces composés est abondante, par contre leur structure et surtout le degré d'oxydation du technétium sont mal définis. Cela nous a conduit à nous intéresser à certains d'entre eux et d'une façon plus générale à entreprendre l'étude du comportement du technétium à l'échelle des indicateurs en milieu aqueux, milieu utilisé pour les préparer.

Ce sont les valences IV et VII qui vont retenir notre attention : la valence VII, car c'est sous ce degré d'oxydation que l'on sépare le technétium de son parent le molybdène [11] et la valence IV car c'est Tc(IV) que l'on obtient avec le plus de certitude lors de la réduction de Tc(VII) [12].

Dans le premier chapitre, nous rappelerons l'état des connaissances actuelles sur le comportement de Tc(IV) et de Tc(VII) en solution aqueuse et nous décrirons les méthodes et techniques expérimentales que nous avons utilisées. Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude du comportement du technétium tétravalent en milieu perchlorique. L'étude de la réduction de la valence VII en milieu chlorhydrique où il est généralement utilisé, fera l'objet du chapitre 3. Dans le dernier chapitre, nous essayerons d'analyser l'un de ses complexes radiopharmaceutiques : Tc-Fe-Acide ascorbique.

L'étude d'un élément à l'échelle des indicateurs nécessite l'utilisation des techniques et méthodes radiochimiques comme la chromatographie ou l'extraction par solvant. Le ^{99m}Tc a d'ailleurs des caractéristiques nucléaires (rayonnement γ de 140 keV et période de 6 heures) qui facilitent l'utilisation de ces techniques, aussi conviendra-t-il de les rappeler brièvement.

Chapitre I

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR L'ETUDE DES VALENCES IV et VII DE ^{99m}Tc EN SOLUTION AQUEUSE.

I. COMPORTEMENT DE Tc(IV) et de Tc(VII) EN MILIEU AQUEUX.

Les quantités de technétium 99 produites dépassent aujourd'hui quelques kilogrammes, aussi les propriétés physico-chimiques de l'élément et de nombreux composés sont connus, de même que sa chimie analytique, en particulier sa séparation d'avec les autres éléments [13].

Jusqu'à présent on a synthétisé et isolé des composés des degrés d'oxydation 0 à + 7, les plus stables et les plus connus sont ceux de Tc(IV) et de Tc(VII).

Dans son comportement chimique, le technétium qui appartient au groupe 7a, présente des analogies avec le manganèse mais surtout avec le rhénium. Ainsi le potentiel d'oxydation du couple TcO_4^-/TcO_2 (+ 0,738 V) est intermédiaire entre ceux correspondants du manganèse (+ 1,695 V) et du rhénium (+ 0,510 V) tout en étant plus proche du dernier.

Notre travail étant centré sur l'étude du comportement de ^{99m}Tc tétravalent à l'échelle des indicateurs en milieux aqueux, nous allons rappeler ici les propriétés du technétium VII et IV dans ces derniers. La plupart des propriétés que nous allons envisager ont été établies en utilisant des quantités pondérables d'élément.

I.1. Propriétés de Tc(VII) en milieux aqueux.

Comme pour le rhénium, les deux états d'oxydation les plus stables du technétium en solution aqueuse sont les états +4 et +7. Le plus stable des deux est Tc(VII). Tous les autres états de valence conduisent à Tc(VII) par oxydation. Les composés penta - et hexa-valents

se dismutent facilement pour donner des composés tétra- et hepta-valents suivant les relations :

$$3\ Tc(V) \longrightarrow 2\ Tc(IV) + Tc(VII)$$

$$3\ Tc(VI) \longrightarrow Tc(IV) + 2\ Tc(VII)$$

L'oxyde Tc_2O_7 se dissout dans l'eau pour donner une solution incolore d'acide pertechnétique $HTcO_4$ [14]. Ce dernier est un acide fort. L'anion pertechnétate TcO_4^- est stable et existe dans pratiquement toutes les solutions des acides minéraux usuels et des bases courantes en l'absence de réducteurs [15]. Dans HCl 6 M, on a observé pourtant une modification du spectre d'absorption de TcO_4^- [16]. En milieu très basique NaOH 12 M il y a formation des formes "méso" TcO_5^{3-} [17]. Le spectre de l'ion TcO_4^- présente dans les domaines ultra-violet et infra-rouge des bandes relativement nettes qui sont utilisables pour des déterminations qualitatives et quantitatives de l'élément [13].

Les pertechnétates sont analogues aux perrhénates mais plus solubles et moins stables. Ils sont incolores excepté $AgTcO_4$ coloré en jaune-verdâtre. Les pertechnétates de nitron (4,5 dihydro-1,4 diphényl-3,5 phénylimino- 1, 2, 4 triazole) et de tétraphénylarsonium sont utilisés à des fins analytiques à cause de leur insolubilité [14].

Le technétium heptavalent forme des complexes avec des composés organiques tels que l'acide thioglycolique [18], le toluène 3,4 dithiol [19], le cupferron [20], le xanthate de potassium et la diméthylglyoxime [21] et avec l'ion méthyl-tricaprylammonium [22]. La plupart de ces complexes sont extractibles par les solvants organiques usuels mais leur nature n'est pas toujours bien établie.

I.2. Méthodes de préparation et comportement de Tc(IV) en solution aqueuse.

Le technétium VII est réduit à l'état tétravalent en milieu H_2SO_4 dilué par l'hydrazine ou $SnCl_2$ [23]. La réduction par l'acide chlorhydrique concentré conduit à $TcCl_6^{--}$ en passant par des étapes intermédiaires [24]. Le dioxyde peut être obtenu par réduction électrolytique de TcO_4^- en milieu NaOH 1 M, par hydrolyse de $TcCl_6^{--}$ ou par réduction de Tc(VII) par Zn dans HCl dilué [23].

La littérature fournit un certain nombre de renseignements sur les propriétés de TcO_2 solide [12][13][14]. Par contre on en a peu concernant la solubilité de TcO_2. Dans une étude sur l'influence du rayonnement gamma sur l'oxydo-réduction du couple TcO_2-TcO_4^-, LEFORT prépare TcO_2 par électrolyse de TcO_4^- en milieu NaOH 1M [25]. Il reste dans la solution après dépôt sur la cathode de TcO_2, une faible proportion de technétium dissout qui n'est pas du pertechnétate et dont la concentration est 5×10^{-5}M : il s'agit sans doute d'un hydrate tétravalent. En milieu H_2SO_4 1M ou 0,1M la précipitation de TcO_2 n'a lieu que si sa concentration est supérieure à 10^{-4}M.

Les résultats d'électrophorèses sur support inerte de solutions aqueuses non complexantes de Tc(IV), obtenus par GORSKI [26], montrent l'existence de formes cationiques. Selon cet auteur, Tc(IV) serait présent respectivement à l'état $TcO(OH)^+$ et TcO^{2+} vers pH2 et pH1.

A l'échelle des indicateurs où la concentration du technétium est environ de 10^{-12}M, on a observé la formation de radiocolloïdes. JOHNSON et GOLLAN [27] ont préparé $^{99m}TcO_2$ à partir d'une solution chlorhydrique 10^{-2}M de pertechnétate, réduite par le borhydrure de sodium $NaBH_4$. Les grains de précipité observés au microscope électronique ont un diamètre de 0,5 micron.

Le technétium tétravalent forme également des complexes en particulier avec les acides polyaminocarboxyliques [28] et les cyanures alcalins [29].

Quant aux autres valences, elles n'ont été mises en évidence que sous forme de complexes [13].

I.3. Partage du technétium entre deux phases.

Du partage du technétium entre deux phases, nous retiendrons les points suivants :

I.3.1 - Chromatographie.

La chromatographie sur papier a été utilisée pour séparer les valences du technétium obtenues lors de la réduction par l'acide chlorhydrique concentré [30][31][32][33]. Le passage de TcO_4^- au composé final $TcCl_6^{--}$ se fait par l'intermédiaire d'un complexe de valence V. Les systèmes chromatographiques utilisés permettent de mettre en évidence, simultanément : TcO_4^-, $TcCl_6^{--}$ et Tc(V).Ces résultats, que l'on obtient également avec HBr mais non avec $HClO_4$, indiquent la formation de chloro et de bromo-complexes.

Cette technique est très utilisée lors de la préparation de composés du technétium à usage médical pour vérifier la pureté du complexe obtenu. Le pertechnétate qui n'a pas réagi migre généralement avec un Rf différent de celui du complexe.

La chromatographie sur papier est une méthode de vérification rapide de la présence des différentes formes du technétium mais il est nécessaire auparavant d'identifier ces formes par d'autres méthodes.

I.3.2 - Extraction par solvant.

Cette technique a été largement utilisée pour l'étude du technétium. BOYD et LARSON [34] et GUERLIT [23] ont passé en revue l'extraction du pertechnétate dans différents milieux par les alcools, les cétones, les éthers, les composés organo-phosphorés et organo-nitrés ainsi que par les hydrocarbures et chlorocarbures. Les complexes formés sont extraits rapidement surtout en présence d'un atome donneur d'électrons (N ou O) dans la phase organique.

L'extraction des valences inférieures a été peu étudiée. Le technétium tétravalent sous forme $TcCl_6^{--}$ est extrait par les alcools et par la trioctylamine (TOA) dans le cyclohexane [16].

Nous allons décrire maintenant les méthodes et techniques expérimentales nécessaires à l'étude du comportement de Tc(IV) et de Tc(VII) en solution aqueuse à l'échelle des indicateurs.

II. LES METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

II.1. Méthodes et techniques.

Le poids d'un curie de ^{99m}Tc est 1,90 x 10^{-7}gr. Au laboratoire, on utilise généralement des quantités inférieures ou égales au micro-curie ce qui correspond à des solutions de concentration 10^{-12} à 10^{-13}M en technétium. Il n'y a pas de méthodes de détection (colorimétrie, polarographie, ...) hormis la mesure de la radioactivité qui permettent d'atteindre de telles concentrations. Il s'agit donc pour étudier un élément à l'échelle des indicateurs d'utiliser des méthodes de séparation par voies physique ou chimique et de mesurer la radioactivité de l'élément dans ses différentes formes séparées. Parmi ces méthodes, nous avons choisi l'ultra-filtration, la dialyse, l'électrophorèse, la chromatographie sur papier et l'extraction par solvant.

II.1.1 - Ultrafiltration et dialyse.

L'ultrafiltration consiste à faire passer une solution à travers une membrane filtrante par action de la pression. Nous avons utilisé des filtres Millipore placés dans un support lequel est relié à une seringue contenant la solution à filtrer. La pression exercée par le piston oblige le liquide à traverser le filtre. Ces filtres sont constitués d'esters de cellulose purs et chimiquement inertes. Lorsque la solution passe à travers le filtre, toutes les particules plus grosses que les pores sont en principe retenues. Mais des particules plus petites peuvent aussi être retenues soit à cause des forces électrostatiques s'exerçant entre elles et le filtre soit à cause du rétrécissement des pores dû à la pellicule formée à la surface par les particules déjà retenues. Aussi le pourcentage des formes colloïdales retenu apparaît-il toujours supérieur à ce qu'il est en réalité. Cependant c'est une méthode rapide pour mettre en évidence l'existence de radio-colloïdes.

La dialyse est une méthode plus sensible. Un sac en collodion contenant la solution à étudier est plongé dans un récipient contenant une solution de même composition mais exempte de l'élément à analyser. Les niveaux intérieur et extérieur sont identiques pour ne pas créer de variations de pression à travers la membrane. Les pores

ont un diamètre de 20 à 30 Å. Il y a diffusion de l'élément à travers la membrane jusqu'à réalisation de part et d'autre des concentrations en formes monomères. Il faut généralement plusieurs heures pour atteindre l'équilibre ce qui nécessite que dans les solutions que l'on étudie, le degré d'oxydation de l'élément soit stable au moins pendant la durée de l'expérience.

II.1.2 - Electrophorèse et chromatographie sur papier.

Nous avons utilisé un appareil permettant d'effectuer des électrophorèses sur support solide et en particulier sur papier. Ce papier (Whatman 3MM), découpé en bandes de 45 × 3 cm, est imprégné de l'électrolyte dans lequel plongent les électrodes. On soumet l'appareil à une différence de potentiel de l'ordre de 400 volts avec une intensité de quelques milliampères. Les particules chargées, soumises au champ électrique, migrent dans un sens ou l'autre avec des vitesses différentes suivant leur constitution. Après séchage, on découpe la bande centimètre par centimètre pour mesurer la radioactivité du technétium.

La chromatographie sur papier par contre se fait avec un dispositif expérimental très simple. Les expériences sont réalisées dans des cuves cylindriques verticales de diamètre 7 cm et de hauteur 45 cm. L'étanchéité du couvercle est assurée par un rodage. Un trou percé au centre du couvercle permet de glisser une tige de verre munie à son extrémité inférieure d'un crochet pour suspendre le papier. Ce dernier est découpé au préalable en bandes de 27 x 3 cm. Au cours de nos essais nous avons utilisé un papier cellulosique normal : Whatman 3MM. Les bandes de papier sont suspendues dans les cuves et on laisse migrer le solvant de 15 à 20 cm. On a déposé au préalable 10 µl de la solution à étudier à 3 cm du bord inférieur, dont l'activité en technétium est convenable pour faire les mesures. Après séchage, les bandes sont coupées centimètre par centimètre et l'activité du technétium est mesurée. On obtient alors un histogramme composé d'un ou de plusieurs pics. Si ces derniers sont suffisamment séparés, il est possible de calculer le pourcentage de chacun d'eux par rapport à l'activité totale déposée sur la bande. Avec la majorité des éléments, la valeur du Rf défini par :

$$Rf = \frac{\text{distance parcourue par l'élément}}{\text{distance parcourue par le front du solvant}} ,$$

reste constante avec la diminution de la concentration jusqu'à 10^{-12}M environ. Il arrive qu'à l'échelle des indicateurs, les éléments ne se déplacent pas de leur point d'application. Il s'agit sans doute d'un phénomène d'adsorption. Pour le technétium, on a toujours observé un déplacement reproductible de $^{99m}TcO_4^-$ ainsi que des valences inférieures à VII dans les systèmes chromatographiques que nous avons utilisés, nous n'aurons donc pas à tenir compte de l'influence de l'adsorption.

II.1.3 - Séparation sur gel de Séphadex.

Le Séphadex est formé d'un réseau tridimensionnel de chaînes de polysaccharides et se présente sous forme de très petites perles. Les molécules de dimensions supérieures aux pores du gel ne traversent pas les grains tandis que les molécules plus petites diffusent dans le gel suivant leur taille et leur forme. Les molécules quittent donc le gel dans l'ordre des masses moléculaires décroissantes. Le gel de Séphadex est théoriquement inerte mais lorsque la force ionique est faible, il y a une interaction entre les ions positifs du soluté et les groupes carboxyl du gel.

II.1.4 - Extraction par solvant.

Nous avons utilisé des tubes en verre bouchés émeri contenant des volumes (5 cm^3) égaux de phases aqueuse et organique. Les tubes sont ensuite placés dans un mélangeur Turbula et agités jusqu'à atteindre l'équilibre de partage. Après centrifugation d'une minute à 3000 tours/minute, on prélève des volumes égaux des deux phases dont on mesure la radioactivité.

Le coefficient de distribution D d'un élément partagé entre deux phases est défini comme étant le rapport :

$$D = \frac{\text{Concentration dans la phase organique}}{\text{Concentration dans la phase aqueuse}}$$

Dans le cas présent, le rapport des concentrations du technétium est étal au rapport des activités mesurées. Nous avons surtout utilisé la méthode d'extraction à l'état de chélate. Celui-ci est généralement symbolisé par HA. Il se partage entre les phases avec un coefficient de partage $K_d = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]}$, l'existence d'un symbole surligné indique qu'il s'agit d'espèces présentes dans la phase organique. Il se dissocie dans la phase aqueuse selon l'équilibre $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$ et la constante

de dissociation est définie par $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$. L'interaction du technétium avec les ions A^- présents dans la phase aqueuse conduit à des équilibres de partage que nous expliciterons dans les cas étudiés.

II.1.5 - Mesure de la radioactivité.

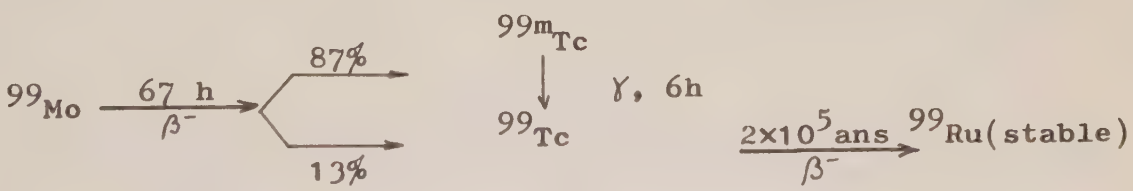
L'isotope 99m du technétium est un émetteur γ de 140 keV et de 6 heures de période. La mesure de la radioactivité des échantillons liquides est faite dans des tubes en polyéthylène placés dans un scintillateur NaI(Tl) à puits. Les comptages sont effectués de façon que l'erreur $\frac{\sqrt{N}}{N}$ soit inférieure à 1%. La limite supérieure de comptage, étant donné les caractéristiques de l'appareil est d'environ 10^6 coups par minute ce qui correspond à une activité réelle de 0,5 µcurie.

Nous avons parfois utilisé l'isotope 59 du Fer. La mesure de la radioactivité des échantillons est également faite dans un scintillateur à puits. La mesure du ^{14}C utilisé pour l'acide ascorbique marqué a été faite par scintillation liquide.

B - Réactifs et préparation des solutions de Tc(VII).

1) Les réactifs sont de pureté "Prolabo R.P." ou "Merck" et n'ont subi aucune purification avant leur emploi. Le technétium ne se fixe pas sur le verre et nous avons utilisé de ce fait un matériel en pyrex ordinaire.

2) Le technétium est obtenu à partir du molybdène irradié aux neutrons, selon le schéma :



Le molybdène est fixé sur une colonne d'alumine et par élution on déplace le technétium. Celui-ci est régénéré sur la colonne en 23 heures. Nous avons utilisé des générateurs Mo-Tc mis au point au Département des Radioéléments du CEA. L'élution se fait avec NaCl 0,15N en vue de l'utilisation médicale. Nous avons vérifié que la contami-

nation de l'éluat par Mo est pratiquement nulle et que le Tc y est bien à la valence VII. Lorsque nous voulons obtenir le technétium en milieu perchlorique, nous procédons de la façon suivante. Le pertechnétate, élué par NaCl 0,15 N, est extrait par la méthyl-éthyl-cétone. La phase organique après agitation et décantation est séparée et évaporée à sec. Le résidu est repris par de l'eau distillée pour constituer les solutions stocks. Celles-ci sont ensuite convenablement diluées pour réaliser les expériences. Cette méthode permet d'éliminer soigneusement les ions chlorure susceptibles de former des complexes avec le technétium réduit.

Chapitre II

ETUDE DU TECHNETIUM TETRAVALENT EN MILIEU PERCHLORIQUE.

Nous allons essentiellement étudier dans ce chapitre le comportement du technétium tétravalent en milieu perchlorique en envisageant successivement les modes de préparation de Tc(IV) et les résultats de différentes méthodes d'identification des formes de Tc(IV) existant dans ces milieux non complexants.

I. PREPARATION DE Tc(IV) EN MILIEU PERCHLORIQUE.

La préparation de Tc(IV) pur en milieu non complexant à partir d'une solution aqueuse de pertechnétate à l'échelle des indicateurs dépend d'un certain nombre d'impératifs que nous allons examiner.

Tout d'abord il convient d'obtenir des solutions exemptes d'excès d'agent redox, ce qui revient à dire qu'il faut choisir un réducteur se détruisant dans le milieu réactionnel. Le réducteur ne doit pas libérer d'ions chlorures qui forment des complexes très forts avec Tc(IV) ni être un agent libérant des anions complexants car les formes ioniques aquo correspondant au degré d'oxydation IV du technétium seraient masquées.

Nous avons donc choisi deux réducteurs répondant à ces conditions : le borohydrure de sodium : $NaBH_4$ et l'hydrazine sous forme hydratée : N_2H_4, H_2O dont les formes oxydées (H_3BO_3, $H_2BO_3^-$, ..., selon le pH ou N_2) sont peu complexantes et qui disparaissent rapidement en milieu aqueux. Ce sont des réducteurs "basiques", les solutions aqueuses de $NaBH_4$ et de N_2H_4 ont respectivement des pH de l'ordre de 9,5 et de 10,5 pour les concentrations usuelles 10^{-1} à 10^{-3}M.

A l'équilibre d'oxydo-réduction du couple N_2H_4/N_2 :

$$N_2H_4 \rightleftharpoons N_2\uparrow + 4\ H^+ + 4e^-$$

correspond le potentiel :

$$E = E_o + \frac{RT}{4F} \text{Log} \frac{P[N_2] \times [H^+]^4}{[N_2H_4]}$$

soit encore $$E = E_o + \frac{0,06}{4} \log \frac{P[N_2]}{[N_2H_4]} - 0,06\ pH.$$ A pH = 0 et à l'air, E_o = - 0,2 V, mais en milieu basique l'hydrazine est plus réductrice : à pH 14, E_o =-1,15 V. La stoechiométrie de la réduction de TcO_4^- en TcO_2 par l'hydrazine est :

$$4\ TcO_4^- + 3\ N_2H_4 + 4\ H^+ \rightleftharpoons 4\ TcO_2 + 3N_2\uparrow + 8H_2O$$

Le pK de dissociation de H_3BO_3 est égal à 9,1. La dissolution de BH_4^- dans l'eau a lieu selon :

$$BH_4^- + 3\ H_2O \rightleftharpoons H_2BO_3^- + 4\ H_2\uparrow \qquad (1)$$

et le pouvoir réducteur de BH_4^- est celui de l'ion hydrure

$$H^- \rightleftharpoons 1/2\ H_2 + e^-$$

L'addition d'ions hydrogène conduit à la formation de H_3BO_3 et déplace l'équilibre (1) vers la droite. Il est très difficile de prévoir comment varie le potentiel du couple BH_4^-/H_2 dans une solution aerée bien que l'on ait estimé le potentiel E_o à -1,24 V à pH14 et à -0,4 V vers pHO. Aussi avons nous mesuré les variations du potentiel d'une solution de BH_4^- 0,26 M lorsqu'on l'acidifie par $HClO_4$ 1,0 M. Le potentiel des solutions aux différents pH, dans les conditions prévues pour la réduction de Tc(VII), est peu stable, sa valeur passe par un minimum inférieur à -0,76 V vers pH 8,6 pour s'élever ensuite à +0,2 C à pHO.

Le potentiel normal du couple TcO_4^-/TcO_2 à pHO a été évalué à E_o = +0,74 v. En milieu basique (pH14), le couple est plus réducteur E_o = -0,3 v [14]. On voit donc qu'il est thermodynamiquement possible d'obtenir Tc(IV) en solution aqueuse acide et basique avec les couples redox que nous avons retenus. Nous avons vérifié qu'avec du technétium en quantité pondérable (10^{-3} M), la formation d'un précipité noir de TcO_2 a lieu à pH8 lorsque la concentration en BH_4^- est 0,26 M.

Dans le cas éventuel où la réduction conduirait à Tc(V) ou à Tc(VI), il est improbable que l'on obtienne Tc(IV) par la dismutation de ces degrés d'oxydation, bloqués par la vitesse de la réaction qui est environ 10^9 fois plus faible à l'échelle des indicateurs qu'avec du technétium en quantités pondérables (10^{-3} M).

II. ETUDE DES DIFFERENTES FORMES DE Tc(IV)

Nous avons tenté de mettre successivement en évidence l'existence de formes radiocolloïdales par ultrafiltration et dialyse puis de formes neutres ou cationiques par électrophorèse ou chromatographie sur papier.

II.1. Observations expérimentales.

II.1.1 - Ultrafiltration et dialyse.

La réduction de Tc(VII) par BH_4^- 0,26 M et la filtration de la solution sur filtre Millipore de 0,025 micron, a donné en fonction du pH, les résultats suivants :

pH	9,5	8,1	3,3	1,6
Pourcentage de Tc retenu sur le filtre	10,4%	26,5%	22,5%	22%

Dans les mêmes conditions, Tc(VII) n'est pas retenu sur le filtre.

Nous avons par ailleurs dialysé une solution de Tc(VII) réduite par BH_4^- 0,26 M à pH3,0. A l'équilibre le rapport des activités d'une solution de pertechnétate qui migre librement, est égal au rapport des volumes à l'intérieur et à l'extérieur du sac de dialyse. Dans le cas de TcO_4^-, l'équilibre est atteint en 4 h 30 et le pourcentage extérieur est égal à 88,2 (figure 1). L'expérience conduite au même pH avec une solution de technétium traitée par BH_4^- 0,26 M conduit à un équilibre de dialyse pour lequel seulement 66 pour cent de l'activité migre hors du sac. Il y a donc 22 pour cent de technétium sous forme radiocolloïdale qui ne dialyse pas.

II.1.2 - Electrophorèse.

L'électrophorèse d'une solution de Tc(VII) réduit par BH_4^- 0,26 M à pH 8,5 a été réalisée dans les conditions suivantes : papier Whataman 3MM, électrolyte $NaHCO_3$ 2×10^{-2} M, tension 400 volts, courant 2 milliampères. Au point d'application, il reste 70 pour cent de l'activité tandis que 30 pour cent migre comme TcO_4^-

II.1.3 - Chromatographie sur papier.

En utilisant cette technique, le pertechnétate est séparé de Tc(IV) soluble et colloïdal. Les systèmes chromatographiques utilisés permettent une bonne séparation de Tc(IV) et de Tc(VII) : TcO_4^- migre avec un Rf supérieur à 0,5, TcO_2 reste à l'emplacement du dépôt de la goutte. Les expériences ont été conduites en fonction de la concentration de BH_4^- à pH 9,5 et pH1 puis à différents pH.

Etude à pH 9,5 et à pH 1,0.

A pH 9,5 nous avons utilisé les systèmes chromatographiques : Whatman 3MM/méthanol 85% et Whatman 3MM/tampon $NaHCO_3/Na_2CO_3$. On a mesuré les pourcentages respectifs de Tc(IV) et de Tc(VII) présents dans une solution de pertechnétate réduit par BH_4^- à pH 9,5 (solution obtenue par simple dissolution de borohydrure de sodium). Les résultats de la figure 2 montrent que les pourcentages mesurés de Tc(IV) et de Tc(VII) sont comparables avec les deux éluants utilisés. On voit également comment varie, lorsqu'on travaille à partir de telles solutions acidifiées progressivement jusqu'à pH 1,0, le pourcentage de réduction de Tc(VII) en fonction de la concentration en boro-

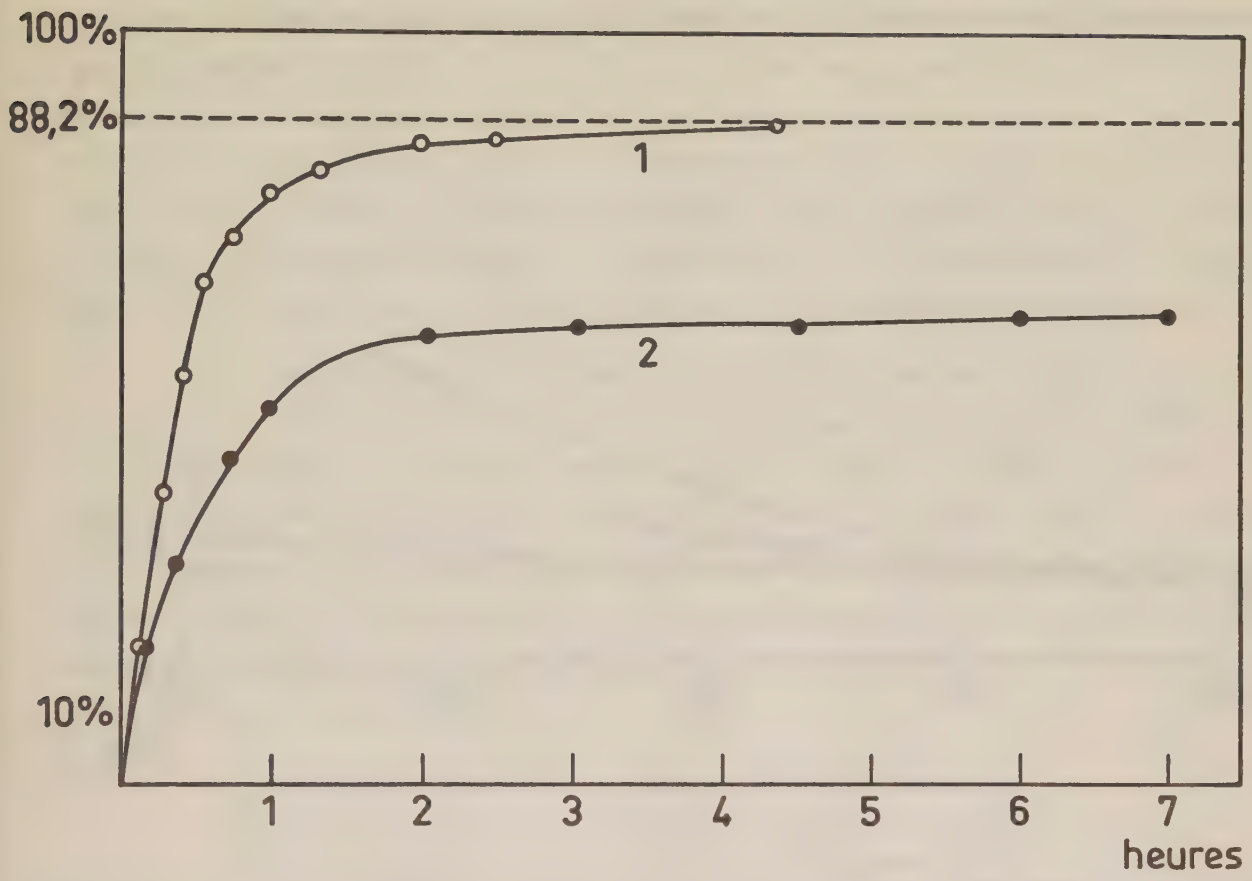


Figure 1 - Pourcentages d'activité en dehors du sac lors de dialyses à pH3 en milieu perchlorique, de TcO_4^- (1) et de Tc(VII) réduit par BH_4^- 0,26M. (2)

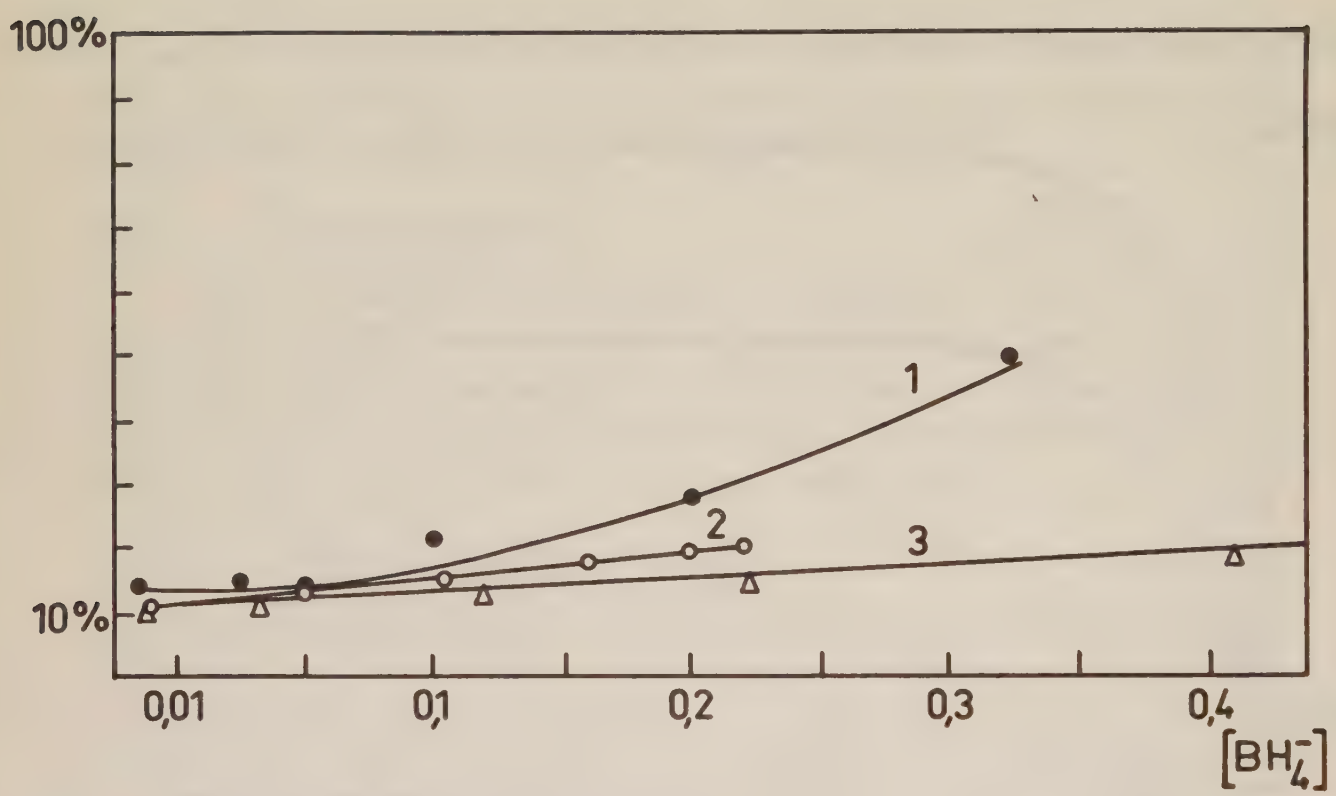


Figure 2 - Pourcentages de Tc(IV) dans les solutions de TcO_4^- réduites à pH9,5 (1 et 3) et acidifiées à pH 1,0 (2) et mesurées dans les systèmes chromatographiques :

(1) et (2) W3MM/Méthanol 85%

(3) W3MM/Tampon $NaHCO_3/Na_2CO_3$ pH9,5.

hydrure mesuré par chromatographie dans le système : W3MM/méthanol 85% (figure 2).

A pH 1,0 et à pH 9,5 le pourcentage de Tc(IV) augmente avec la concentration de BH_4^-.

Etude à différents pH.

Nous avons également utilisé le système W3MM/méthanol 85% pour étudier l'effet de l'acidification de la solution. Les solutions de pertechnétate sont réduites par BH_4^- 0,13 M et 0,26 M à pH 9,5 puis acidifiées par $HClO_4$ 1,0 M. A différents pH, une goutte de la solution est prélevée et chromatographiée. Les pourcentages de Tc(IV) et de Tc(VII) obtenus (figure 3) montrent que la réduction est maximale à pH 8-8,5 puis que l'acidification de la solution oxyde Tc(IV).

Des solutions de technétium réduites par BH_4^- 0,26 M sont acidifiées aux pH 0,90-1,80-2,50 et chromatographiées en utilisant le papier W3MM et respectivement comme éluant : $HClO_4$ 0,2 M - $HClO_4$ 0,2 M/$NaClO_4$ 0,2 M et $NaClO_4$ 0,2 M à pH 2,5. Dans le tableau 1, sont groupés les pourcentages de technétium correspondant à différents pics d'activité, mesurés sur les chromatogrammes. On note la présence en plus de Tc(IV) et de Tc(VII) de très faibles pics d'activité que nous n'avons pas identifiés.

pH	0,90	1,80	2,50
Rf 0 (TcO_2)	17	19	35
Rf 0,45	6	5	-
Rf 0,73 (TcO_4^-)	72	76	65
Rf 0,93	5	-	-

Tableau I - Pourcentages des différentes fractions de technétium mesurées par chromatographie, en réduisant Tc(VII) par BH_4^- 0,26 M aux pH respectifs 0,90-1,80-2,50.

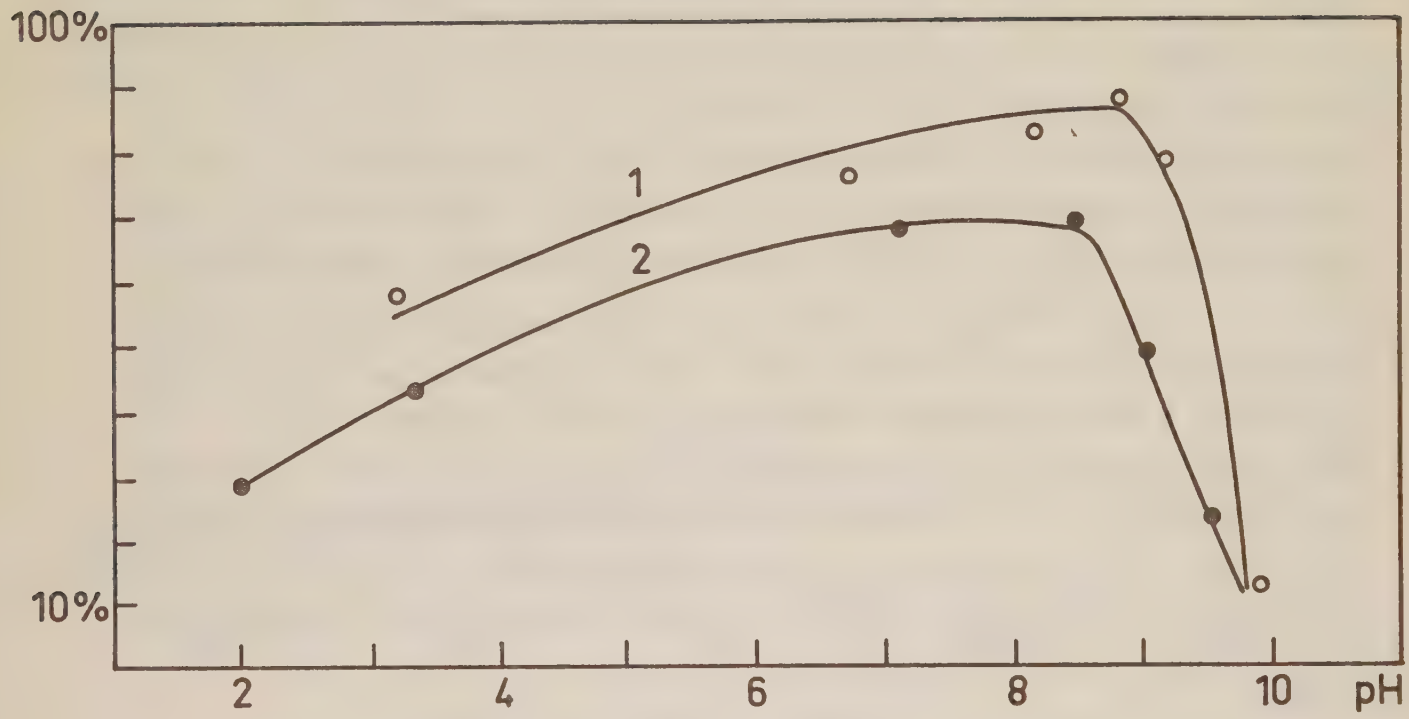


Figure 3 - Pourcentages de Tc(IV) dans les solutions de TcO_4^- réduites par BH_4^- (1) 0,26 M et (2) 0,13 M et acidifiées par $HClO_4$ 1,0M et mesurées par chromatographie dans le système W3MM/Méthanol 85%.

Etude de la réduction directe de Tc(VII) par BH_4^- dans $HClO_4$ 1,0 M.

Pour mesurer le pourcentage de technétium réduit directement par BH_4^- dans $HClO_4$ 1,0 M, nous avons utilisé les deux systèmes chromatographiques suivants : W3MM-$HClO_4$ 1,0 M et W3MM-méthanol 85%. Les résultats sont consignés dans les tableaux II et III. Ils sont assez cohérents, on notera également la présence d'activité parasite (Rf 0,9) en plus de celles associées à Tc(IV) et Tc(VII) notamment lorsque la concentration du réducteur est élevée.

BH_4^- (M)	$2,4\times10^{-3}$	$1,1\times10^{-2}$	$4,9\times10^{-2}$	$2,0\times10^{-1}$	3×10^{-1}	$4,4\times10^{-1}$
Rf 0 (TcO_2)	6	7	7	14	35	55
Rf 0,55(TcO_4^-)	94	93	91	78	57	39
Rf 0,87	-	-	2	8	8	6

Tableau II - Pourcentages des différentes formes de technétium obtenues en réduisant Tc(VII) par BH_4^- dans $HClO_4$ 1,0 M et mesurées par chromatographie dans le système W3MM-méthanol 85%.

BH_4^- (M)	$3,4\times10^{-3}$	$1,7\times10^{-2}$	$7,2\times10^{-2}$	$1,5\times10^{-1}$	$3,3\times10^{-1}$	$5,5\times10^{-1}$
Rf 0 (TcO_2)	2	2	3	3,5	19	52
Rf 0,75(TcO_4^-)	98	98	97	96,5	81	33
Rf 0,90	-	-	-	-	-	15

Tableau III - Pourcentages des différentes formes de technétium obtenues en réduisant Tc(VII) par BH_4^- dans $HClO_4$ 1,0 M et mesurés par chromatographie dans le système W3MM-$HClO_4$ 1,0M.

II.2. Interprétation des résultats.

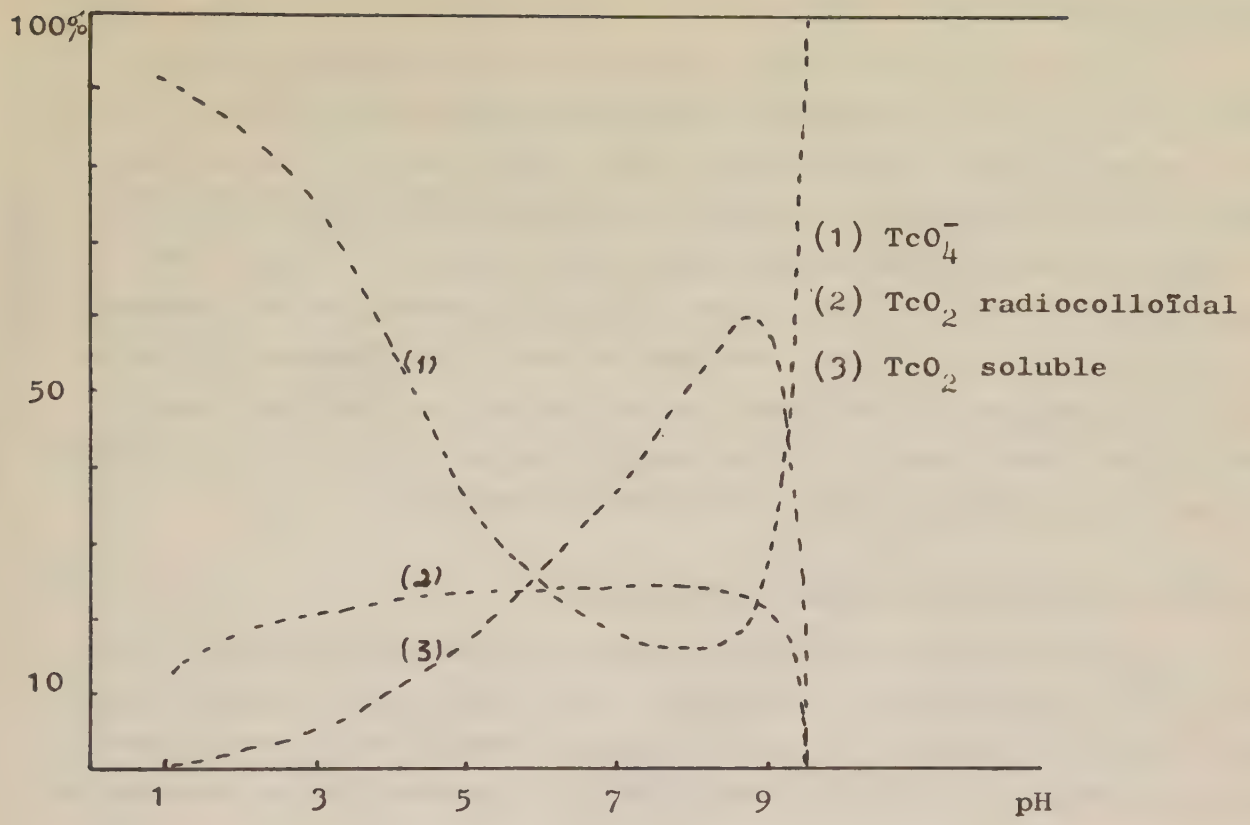
L'ensemble des résultats que nous venons de rapporter montre que la réduction de TcO_4^- par BH_4^- de pH 9,5 à 0 conduit à la formation de TcO_2 sous forme soluble et radiocolloïdale. Sous cette dernière forme Tc(IV) est stable, lorsqu'il est soluble il s'oxyde par acidification du milieu à un pH donné et en milieu $HClO_4$ 1 M la réduction de Tc(VII) croît avec l'augmentation de la concentration du réducteur.

Par acidification de la solution réduite en milieu alcalin à pH8, on obtient 80 pour cent de Tc(IV) ($C_{BH_4^-}$ = 0,26 M). Ce pourcentage comprend 20 à 30 pour cent de Tc(IV) radiocolloïdal et 50 à 60 pour cent de Tc(IV) soluble comme le montre les mesures par chromatographie sur papier et le confirme celles par électrophorèse.

En acidifiant la solution initialement réduite jusqu'à pH 1,0 le pourcentage de Tc(IV) présent dans le milieu n'est plus que d'environ 20 pour cent et ils correspondent à 20 pour cent de radiocolloïdes comme l'indiquent les mesures d'ultrafiltration et de dialyse. Cela est dû à ce que Tc(IV) soluble s'est réoxydé.

Ces constatations expliquent pourquoi, dans ces conditions, il n'a pas été possible de mettre en évidence les formes cationiques de Tc(IV) à pH inférieur à 2 signalées par GORSKI et KOCH [26]: TcO_2, $TcO(OH)^+$ et TcO^{2+} respectivement aux pH 2,50-1,80-0,90, à la suite d'expériences réalisées avec du technétium en quantité pondérable. En effet la présence en milieu acide (pH 0,90-1,50 ou $HClO_4$ 1 M) de technétium migrant différemment de TcO_2 et de TcO_4^- mais dans de faibles proportions ne permet pas de tirer des conclusions quant à la présence de telles formes.

Nous avons résumé sur le graphique ci-dessous les pourcentages respectifs de TcO_4^-, de TcO_2 soluble et radiocolloïdal obtenus lors de l'acidification de solutions de Tc(VII) réduites par BH_4^- 0,26 M vers pH 9,5.



III. IDENTIFICATION D'UNE FORME CATIONIQUE DE Tc(IV)

Afin de tenter de mettre en évidence l'existence d'une forme cationique de Tc(IV) en milieu acide, nous allons maintenant étudier le partage de Tc(IV) entre des milieux aqueux perchloriques et des solutions organiques de chélatant. Nous exposerons, en premier, les caractéristiques des chélatants utilisés afin de pouvoir ultérieurement interpréter les résultats de l'extraction directe et de l'extraction en retour avec la thénoyltrifluoroacétone et avec l'acide di-2 éthyl hexylphosphorique.

III.1. Propriétés des chélatants utilisés.

Dibenzoylméthane - DBM

Les extractions par le DMB sont généralement réalisées dans le domaine de pH 4 à 9,5. Les constantes de dissociation et de partage de ce chélatant entre un milieu aqueux et le benzène sont pK_a = 9,35 et $\log K_D = \log \frac{[\overline{HA}]}{[HA]} = 5,35$ [36].

Thénoyltrifluoroacétone - TTA.

Il est peu soluble dans l'eau mais très soluble dans le benzène [36][37]. Le coefficient de partage entre le benzène et les milieux aqueux acides est d'environ 40 : log K_D = 1,7. Lorsqu'on augmente le pH de la phase aqueuse, en raison de la valeur de son pK_a = 6,23, il passe quantitativement dans celle-ci et vers pH8, 50 pour cent du TTA se trouve dans la phase aqueuse. Si on augmente le pH au-dessus de 9, il se décompose en acide trifluoracétrique et acétylthiophène. Le TTA ne forme pas de polymères dans le benzène. On peut l'utiliser jusqu'à pH5 en concentration modérée sans craindre la formation de chélates dans les phases aqueuses.

Acide di-2 éthyl hexyl-phosphorique - HDEHP

C'est un chélatant soluble dans de nombreux solvants organiques [38]. L'existence d'une forme dimère dans les solvants apolaires conduit à expliciter le partage de l'HDEHP entre des phases aqueuses acides et une phase organique à l'aide des trois équilibres :

$$HA \overset{K_a}{\rightleftharpoons} A^- + H^+$$

$$HA \overset{K_D}{\rightleftharpoons} \overline{HA}$$

$$2\overline{HA} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \overline{H_2A_2}$$

Afin de calculer les concentrations des formes monomère $\overline{HA}$ et dimère $\overline{H_2A_2}$ dans la phase organique et la concentration de l'HDEHP dans la phase aqueuse (fig. 4) en fonction de la concentration analytique de l'HDEHP dans la phase organique et pour pH 2, nous avons utilisé les valeurs des constantes de dissociation, de partage et de dimérisation obtenues à partir de milieux aqueux acides et d'octane [39] : pK_a = 1,40, log K_D = 3,44 et log K_2 = 4,47. Cette figure 4 permet de lire en abscisse les valeurs de $[\overline{HA}]$, $[\overline{H_2A_2}]$ et éventuellement de [HDEHP] en fonction de la concentration totale en chélatant lue en ordonnée.

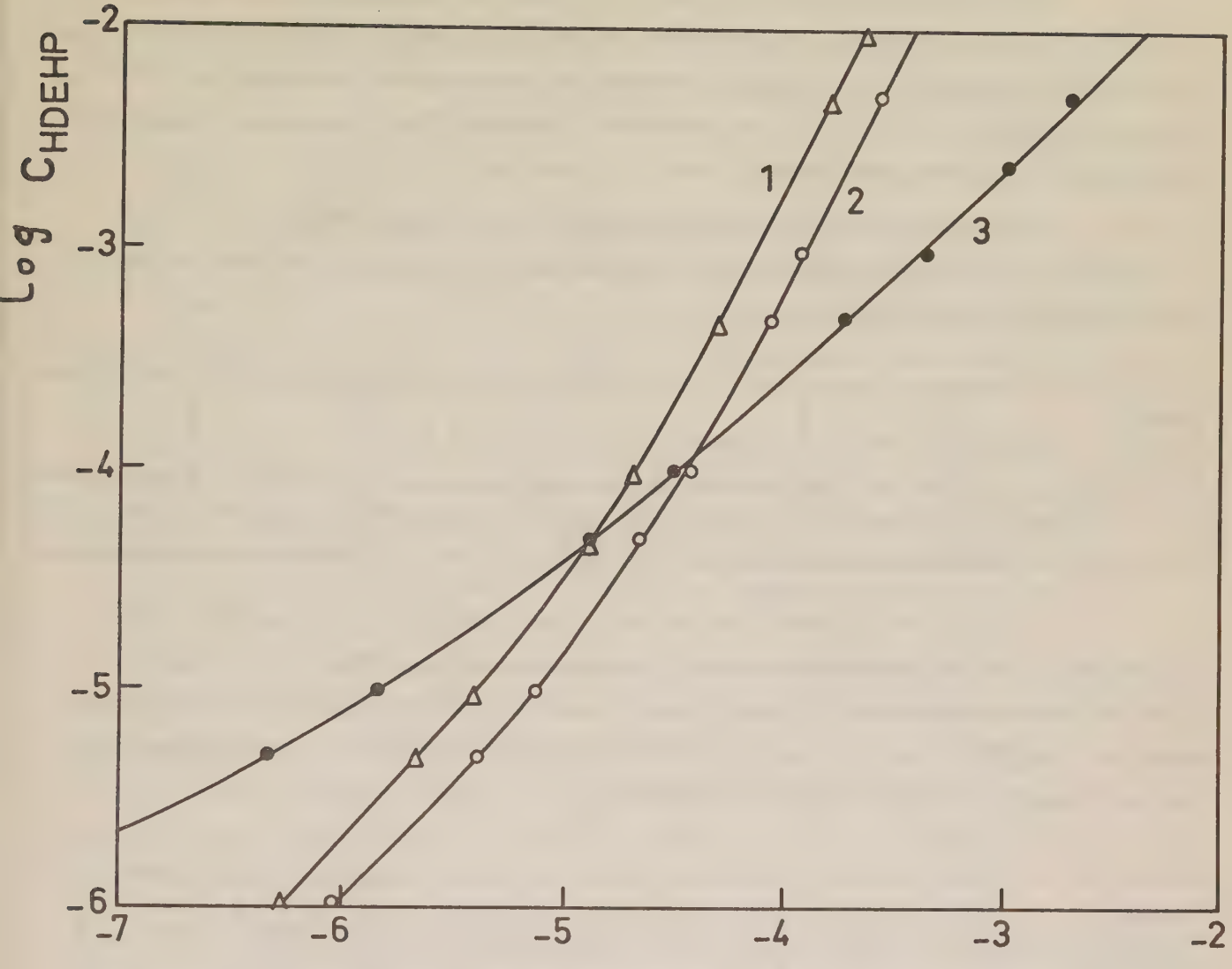


Figure 4 - Variation des concentrations de $HDEHP_{aq.}$ (1), $\overline{HA}$ (2), $\overline{H_2A_2}$ (3) en fonction de la concentraction analytique de HDEHP dans la phase organique portée en ordonnée.

1 - $\log\left[HDEHP\right] \times 3$

2 - $\log\left[\overline{HA}\right]$

3 - $\log\left[\overline{H_2A_2}\right]$

III.2. Résultats expérimentaux.

III.2.1 - Extraction directe par le TTA et le DBM.

L'extraction directe de TcO_4^- par le benzène est très faible $D = 10^{-4}$. Après réduction par BH_4^- 5×10^{-2} M, l'extraction directe par ce solvant conduit à des coefficients de partage de l'ordre de 10^{-2} en milieu $HClO_4$ 5×10^{-2} M à 3 M ; c'est l'espèce TcO_2 existant sous forme soluble qui est extraite.

L'extraction directe de TcO_4^- d'un milieu $HClO_4$ 1,0 M par le TTA 0,1 M dans le benzène est également très faible comme le montrent les résultats suivants :

temps d'agitation	1 min.	5 min.	30 min.	1 h.	2 h.	4 h.	6 h.
D	$6,7\times10^{-4}$	$6,8\times10^{-4}$	$3,5\times10^{-4}$	$2,5\times10^{-4}$	$6,4\times10^{-4}$	$11,0\times10^{-4}$	$4,7\times10^{-4}$

Après traitement de la solution $HClO_4$ 0,1 M par BH_4^- 2×10^{-2} M, les valeurs de D correspondant à l'extraction par TTA 0,1 M restent faibles mais supérieures cependant à celles correspondant à l'extraction de Tc(VII) ($\sim 10^{-4}$). Les valeurs de D obtenues en fonction du temps d'agitation sont les suivantes :

temps d'agitation	1 min.	5 min.	15 min.	21 min.	37 min.	60 min.	90 min.
D	$1,4\times10^{-3}$	$2,2\times10^{-3}$	6×10^{-3}	$6,4\times10^{-3}$	$1,2\times10^{-2}$	2×10^{-2}	$2,8\times10^{-2}$

L'équilibre de partage n'est pas atteint rapidement comme on le voit, probablement à cause d'une complexation lente par le TTA des formes colloïdales.

L'influence de la concentration du réducteur a été étudiée à pH 1,0 pour un temps d'agitation d'une heure ; elle reste faible :

BH_4^-	2×10^{-2}M	$1,3\times10^{-1}$M	$2,1\times10^{-1}$M	$2,9\times10^{-1}$M	$4,7\times10^{-1}$M
D	$2,0\times10^{-2}$	$1,1\times10^{-2}$	$2,2\times10^{-2}$	$1,5\times10^{-2}$	$2,6\times10^{-2}$

L'extraction directe par TTA 0,1 M de TcO_4^- réduit par BH_4^- 6×10^{-2}M a été étudiée également en fonction du pH (fig. 5). Par réduction avec l'hydrazine 4 M, dans les mêmes conditions d'extraction, les coefficients de partage sont du même ordre de grandeur (figure 5).

Il est intéressant de comparer l'effet de différents acides minéraux sur le partage du technétium. Si TcO_4^- est réduit par BH_4^- 2×10^{-2}M et que les solutions soient amenées à pH 1,0 par HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ 1,0 M, les résultats de l'extraction par TTA 0,1 M sont donnés dans le tableau suivant :

Acide	HCl	HNO_3	H_2SO_4	$HClO_4$
D	$8,5\times10^{-4}$	$2,1\times10^{-3}$	$5,4\times10^{-3}$	$6,5\times10^{-3}$

Les valeurs de D obtenues par extraction directe à partir de solutions de Tc(VII) réduites par BH_4^- 6×10^{-2} M avec DBM 5.10^{-2} M à pH supérieure à 4, sont égales à 10^{-1}. Bien que ces valeurs du coefficient d'extraction soient plus élevées qu'avec le TTA, nous avons abandonné ce chélatant au profit du TTA car nous ne pouvons pas l'utiliser en milieu acide.

Ces résultats confirment les expériences de dialyse, d'ultrafiltration et de chromatographie. Le TTA complexe peu et lentement Tc(IV) sous forme colloïdale mais davantage Tc(IV) soluble puisque le pourcentage d'extraction augmente quand le pH augmente et que la quantité de Tc(IV) soluble décroît quand le pH diminue (figure 5). L'extraction directe en milieu acide ($pH < 1$) étant trop faible ($D \sim 10^{-2}$), nous avons été amenés à utiliser l'extraction en retour mais aussi, et surtout, nous avons envisagé d'utiliser cette technique pour éviter la présence dans les phases aqueuses de radiocolloïdes de Tc(IV) et du technétium heptavalent.

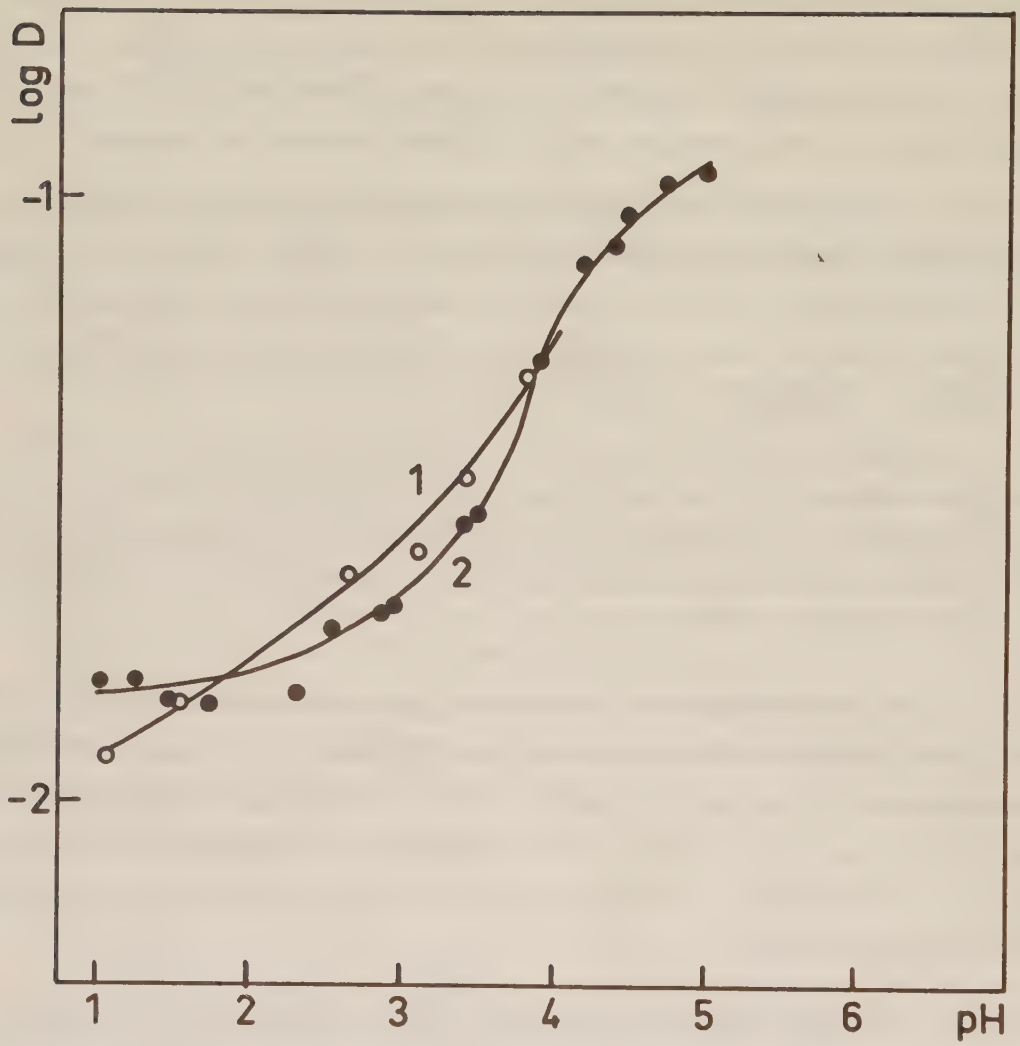


Figure 5 - Variation de log D en fonction du pH pour le partage de Tc(IV) obtenu à partir de solutions de Tc(VII) réduit par BH_4^- 6×10^{-2}M (1) et par N_2H_4 4M (2) entre des milieux perchloriques et des solutions benzéniques de TTA 0,1M.

III.2.2 - Extraction en retour par le TTA.

La technique utilisée pour l'extraction en retour est la suivante : la solution aqueuse de pertechnétate, en présence de BH_4^- et à pH 9,5, est amenée à pH 8 par $HClO_4$ 1,0 M. On ajoute alors un égal volume de benzène contenant TTA 0,1 M pour extraire Tc(IV). Après 5 minutes d'agitation et en présence de la phase organique, la phase aqueuse est amenée à pH 1,0 par $HClO_4$ 1,0 M. On agite 5 minutes, puis la phase organique est séparée et centrifugée. Cette dernière contient alors le TTA 0,1 M, le chélate de Tc(IV) et peut-être TcO_2. La phase aqueuse contient Tc(VII) ($D \sim 10^{-4}$) et les radiocolloïdes non extractibles. Cette technique permet aussi d'éviter l'oxydation rapide de Tc(IV) en solution aqueuse.

L'éventuelle présence d'oxydants dans l'acide perchlorique nous a conduit à traiter les phases aqueuses utilisées pour le retour par BH_4^-. Les résultats de l'équilibre en retour de la phase organique TTA 5×10^{-2} M avec des phases aqueuses $HClO_4$ 1,0 M ou $HClO_4$ 1,0 M + BH_4^- 0,26 M sont donnés dans le tableau suivant :

Temps	5 min.	30 min.	60 min.
D ($HClO_4$ 1,0 M)	4,74	2,26	1,32
D [$HClO_4$ 1,0 M ; BH_4^- 0,26 M]	6,44	2,44	1,40

On note qu'il n'y a pas de différence marquée. Le retour de Tc(IV) dans la phase aqueuse reconduit avec le temps à la formation de Tc(IV) radiocolloïdal et de Tc(VII) ce qui entraîne la diminution du coefficient d'extraction. Nous avons choisi un temps d'agitation de 15 minutes qui permet d'être dans des conditions proches de l'équilibre de partage et qui en outre permet d'éviter l'évolution des phases aqueuses.

Nous avons mesuré le coefficient de partage en retour de Tc(IV) extrait par le benzène seul à partir des phases aqueuses acides. Les résultats obtenus, bien qu'assez irréguliers, sont reportés figure 6.

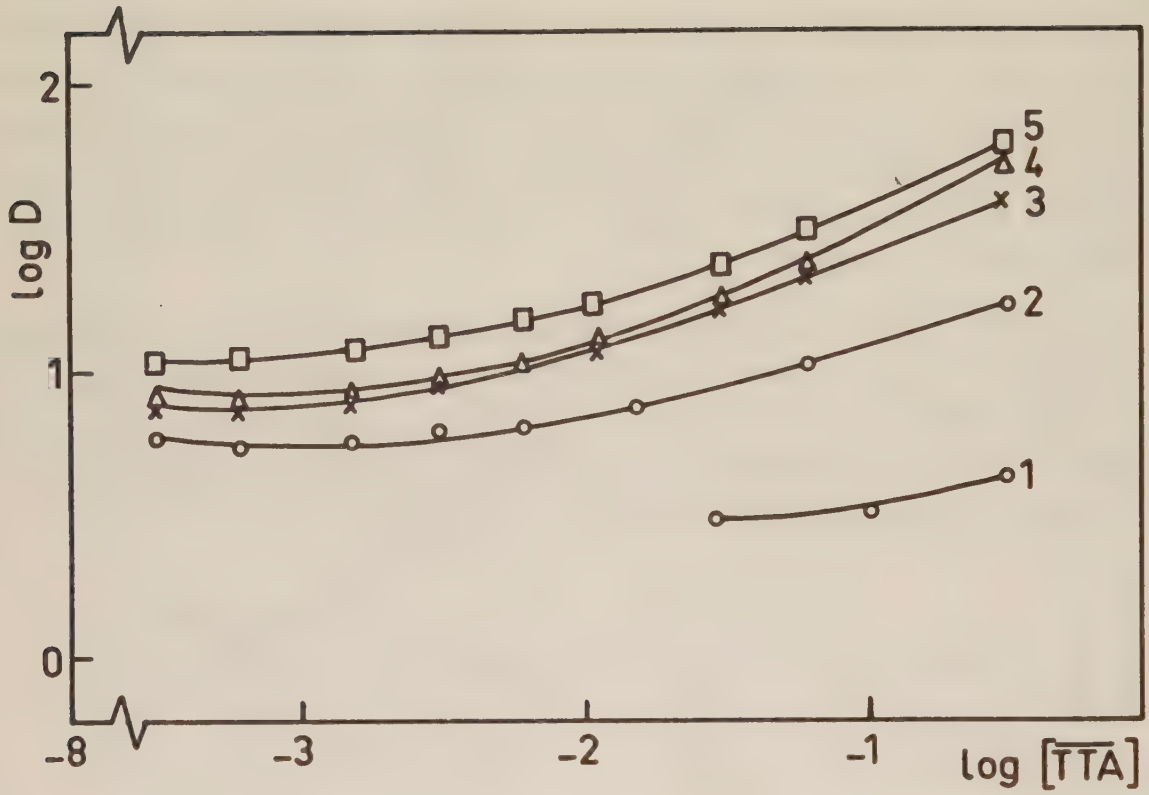


Figure 6 - Variation de log D avec log $\overline{[TTA]}$ pour le partage en retour de Tc(IV)

Courbes : 1 - $HClO_4$ 3M, 2 - 1M, 3 - 2×10^{-1}M

4 - 8×10^{-2}M, 5 - 5×10^{-2}M.

Cette figure représente également les variations de log D en fonction de log $[TTA]$ pour des concentrations en $HClO_4$ 5×10^{-2} à 3 M.

Le comportement de Tc(IV) dans l'extraction dépend de l'acidité et de la concentration du chélatant. Lorsque $[H^+]$ = 3,0 M, l'extraction est pratiquement indépendante de la concentration en TTA. Dans le domaine d'acidité 1,0 M à 5×10^{-2} M, log D est une fonction linéaire de log $[HA]$ (la pente des courbes est égale à 0,4) lorsque la concentration en TTA est supérieur à 2×10^{-2} M. Lorsque la concentration en TTA est inférieure à 2×10^{-2} M, les coefficients d'extraction tendent vers un palier correspondant à l'extraction en retour de Tc(IV) à partir de benzène seul (D $\sim$ 3 à 10). La figure 7 montre la variation de log D en fonction de log $[H^+]$ pour une concentration en TTA constante et égale à 0,1 M. La pente de cette courbe est proche de 1 lorsque la concentration en ions hydrogène est supérieure à 5×10^{-1} M.

L'action d'un oxydant sur la phase aqueuse de retour a été étudiée afin de vérifier que le chélate extrait contient bien Tc(IV). Deux parties aliquotes d'une phase organique contenant Tc(IV) ont été équilibrées :

- d'une part avec une phase aqueuse $HClO_4$ 0,75 M contenant $KMnO_4$ $2,5 \times 10^{-2}$ M,
- d'autre part avec une phase aqueuse $HClO_4$ 1,0 M contenant H_2O_2 1,2M.

Les mesures des coefficients d'extraction en fonction du temps d'agitation montrent qu'il y a une chute brutale pendant les premières minutes suivie d'une décroissance plus lente. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

temps d'agitation	0 min.	5 min.	15 min.	30 min.	1 h.	2 h.
D (H_2O_2)	8,5	4,5	2,7	2	1,6	1,45
D ($KMnO_4$)	8,5	1,2	1	0,82	0,60	0,38

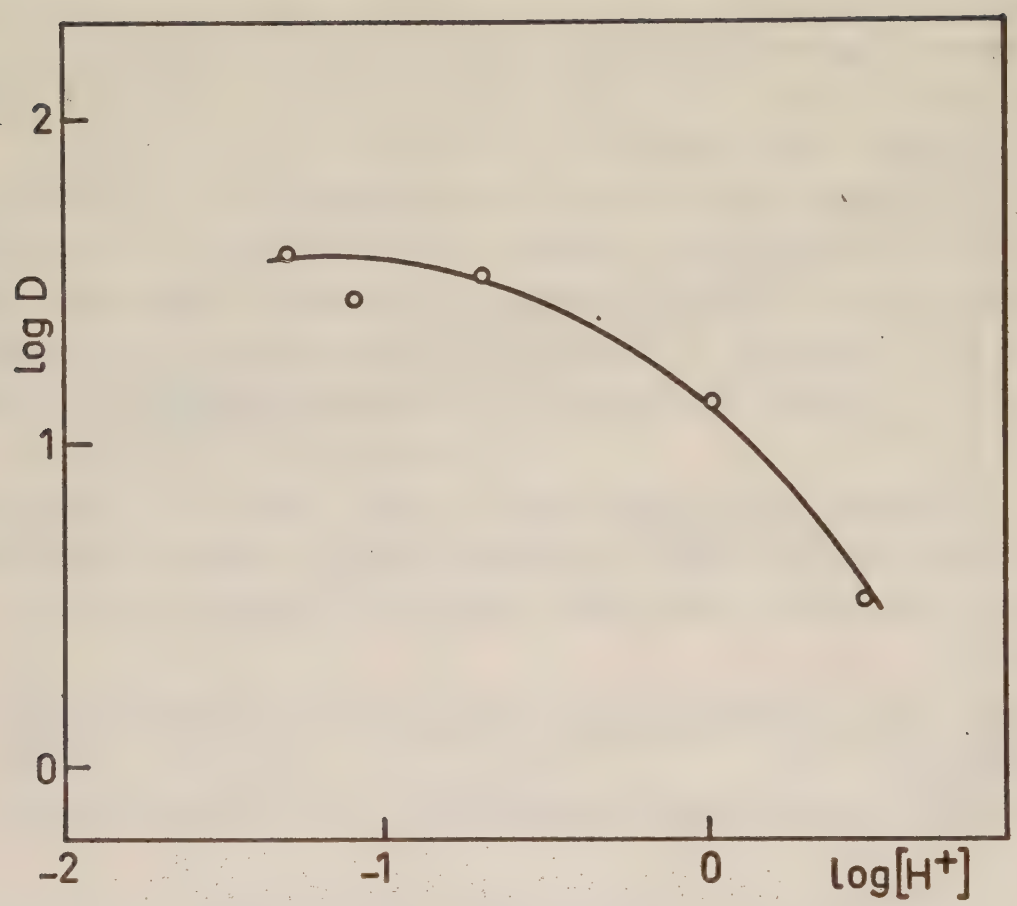


Figure 7 - Variation de log D avec $\log[H^+]$ pour le partage en retour de Tc(IV) à partir d'une phase organique TTA 0,1M.

Si on rééquilibre une phase aqueuse de retour avec une nouvelle phase organique TTA 0,1 M, on ne retrouve pas le coefficient de partage de Tc(IV) initial. Ainsi, pour une phase organique contenant Tc(IV) et TTA 0,1 M agitée 15 minutes avec une phase aqueuse $HClO_4$ 1,0 M, le coefficient de partage mesuré est D = 10,1. Cette phase aqueuse séparée et équilibrée avec une nouvelle phase organique TTA 0,1 M conduit à un coefficient de partage $D = 10^{-1}$ après 30 minutes d'agitation. Après 2 h 30, la valeur de D est du même ordre : $1,1 \times 10^{-1}$.

Ces expériences d'extration en retour avec le TTA montrent bien le caractère instable de Tc(IV) en solution aqueuse et son évolution vers des formes colloïdales plus stables mais difficilement extractibles par le TTA, aussi les conclusions que l'on pourra tirer de l'interprétation de ces expériences devront elles être prudentes.

III.2.3 - Extraction directe par l'HDEHP.

Le pertechnétate n'est pas extrait par le toluène ($D < 10^{-4}$). Nous avons mesuré le coefficient de partage de Tc(IV) extrait sous forme de TcO_2 par le toluène seul en fonction de la concentration du réducteur. La solution de pertechnétate, après avoir été réduite par BH_4^-, est amenée à pH 3,0 puis agitée 15 minutes avec le toluène. Les résultats groupés dans le tableau ci-dessous montrent que les valeurs de D augmentent faiblement avec la concentration en BH_4^- :

BH_4^-(M)	$1,5 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-1}$	$4,5 \times 10^{-1}$
D	$4,3 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-2}$

L'évolution de solutionsde Tc(VII) réduit par BH_4^- 0,013 M et 0,26 M et amenées à pH 3,0 conduit lors d'expériences d'extraction directe par le toluène, à une diminution du coefficient de partage en fonction du temps. Des parties aliquotes des solutions sont agitées 15 minutes avec la phase organique. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

Temps	5 min.	30 min.	2 h.	4 h.	6 h.
$D_{(BH_4^-=0,26M)}$	$7,3\times10^{-2}$	$3,9\times10^{-2}$	$2,3\times10^{-2}$	$1,7\times10^{-2}$	$1,5\times10^{-2}$
$D_{(BH_4^-=0,013M)}$	$3,2\times10^{-2}$	$1,9\times10^{-2}$	$8,5\times10^{-3}$	$4,7\times10^{-3}$	$3,2\times10^{-3}$

On note qu'à pH 3,0, les espèces réduites évoluent lentement vers des espèces non extractibles par le toluène : radiocolloïdes de Tc(IV) et pertechnétate ce qui provoque une diminution de l'extraction.

L'extraction directe en milieu acide de Tc(IV) par l'HDEHP comme avec le TTA donne donc des coefficients d'extraction faibles. ($D \sim 10^{-2}$). On a donc utilisé avec l'HDEHP la même technique d'extraction en retour qu'avec le TTA, cela pour les mêmes raisons.

III.2.4 - Extraction de Tc(IV) en retour par l'HDEHP.

Nous avons étudié en fonction du pH, l'extraction en retour de TcO_2 dans le toluène avec les phases aqueuses : $HClO_4$, $HClO_4$ prééquilibrée 15 minutes avec une phase organique (toluène + HDEHP 0,1 M), $HClO_4$ prééquilibrée 30 minutes avec du toluène seul et enfin avec $HClO_4$ + BH_4^- 5×10^{-2}M. Les résultats sont regroupés sur la figure 8. Il convient de noter la diminution du coefficient de partage de TcO_2 lorsque $[H^+]$ croît.

L'extraction en retour par l'HDEHP est effectuée de la même façon que lors des expériences avec le TTA : la solution aqueuse de pertechnétate, en présence de BH_4^- et à pH 9,5, est amenée à pH 8 par $HClO_4$ 1,0 M. On ajoute alors un égal volume de benzène contenant HDEHP 0,1 M pour extraire Tc(IV). Après 5 minutes d'agitation et en présence de la phase organique, la phase aqueuse est amenée à pH 1,0 par $HClO_4$ 1,0 M. On agite 5 minutes puis la phase organique est séparée et centrifugée. Cette dernière contient alors HDEHP 0,1 M et le chélate de Tc(IV) et éventuellement TcO_2.

Nous avons mesuré les variations de log D en fonction de log $\overline{C}_{HDEHP}$ pour HCl 5×10^{-2} à 3M (figure 9). Les pentes des parties linéaires des courbes obtenues sont les suivantes :

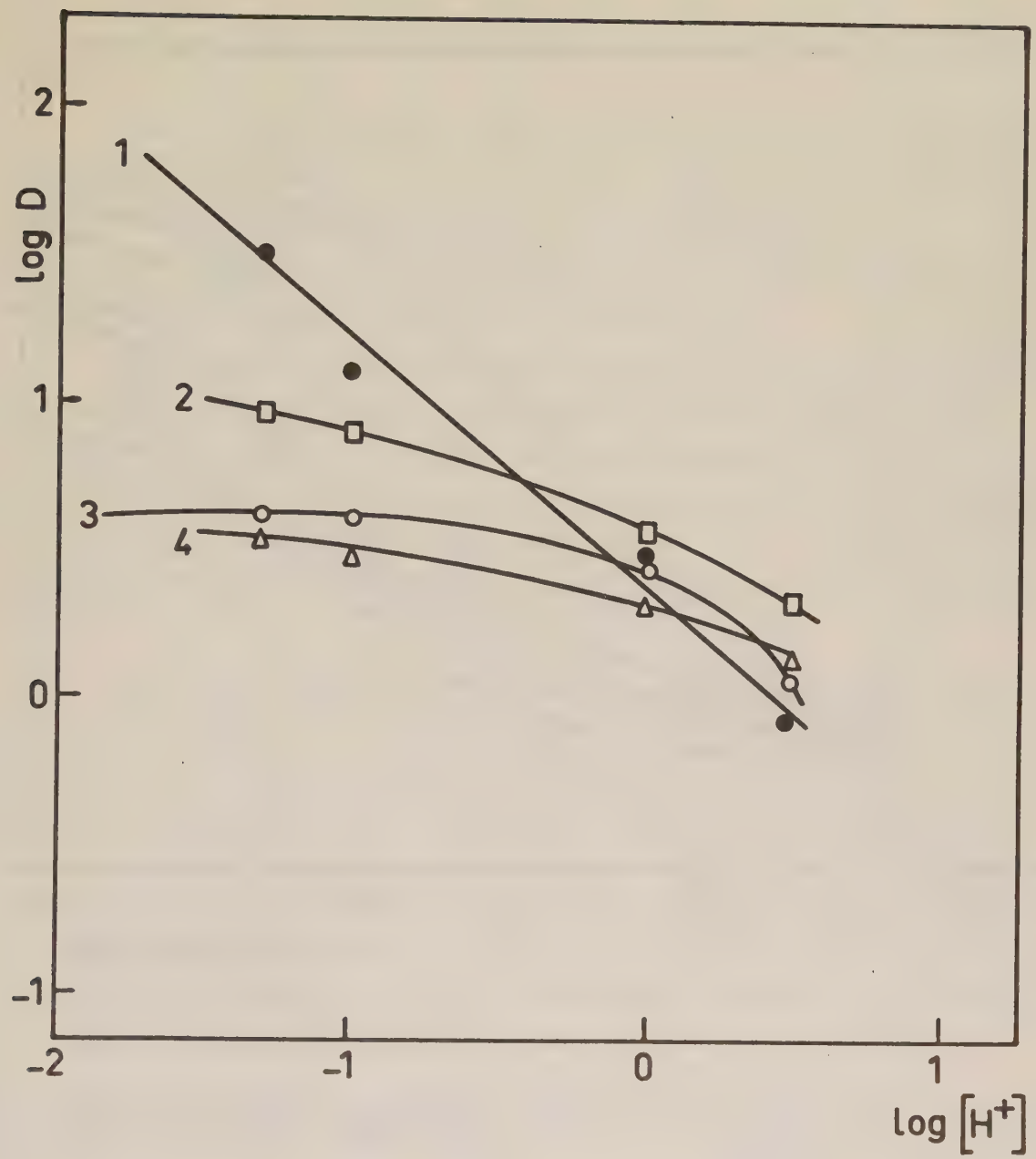


Figure 8 - Variation de log D avec $\log[H^+]$ pour le partage en retour de TcO_2 dans le toluène. Les phases aqueuses sont différemment traitées :

1 - $HClO_4$

2 - $HClO_4$ prééquilibrée avec toluène

3 - $HClO_4$ prééquilibrée avec toluène + HDEHP 0,1M

4 - $HClO_4$ + BH_4^- 0,05M.

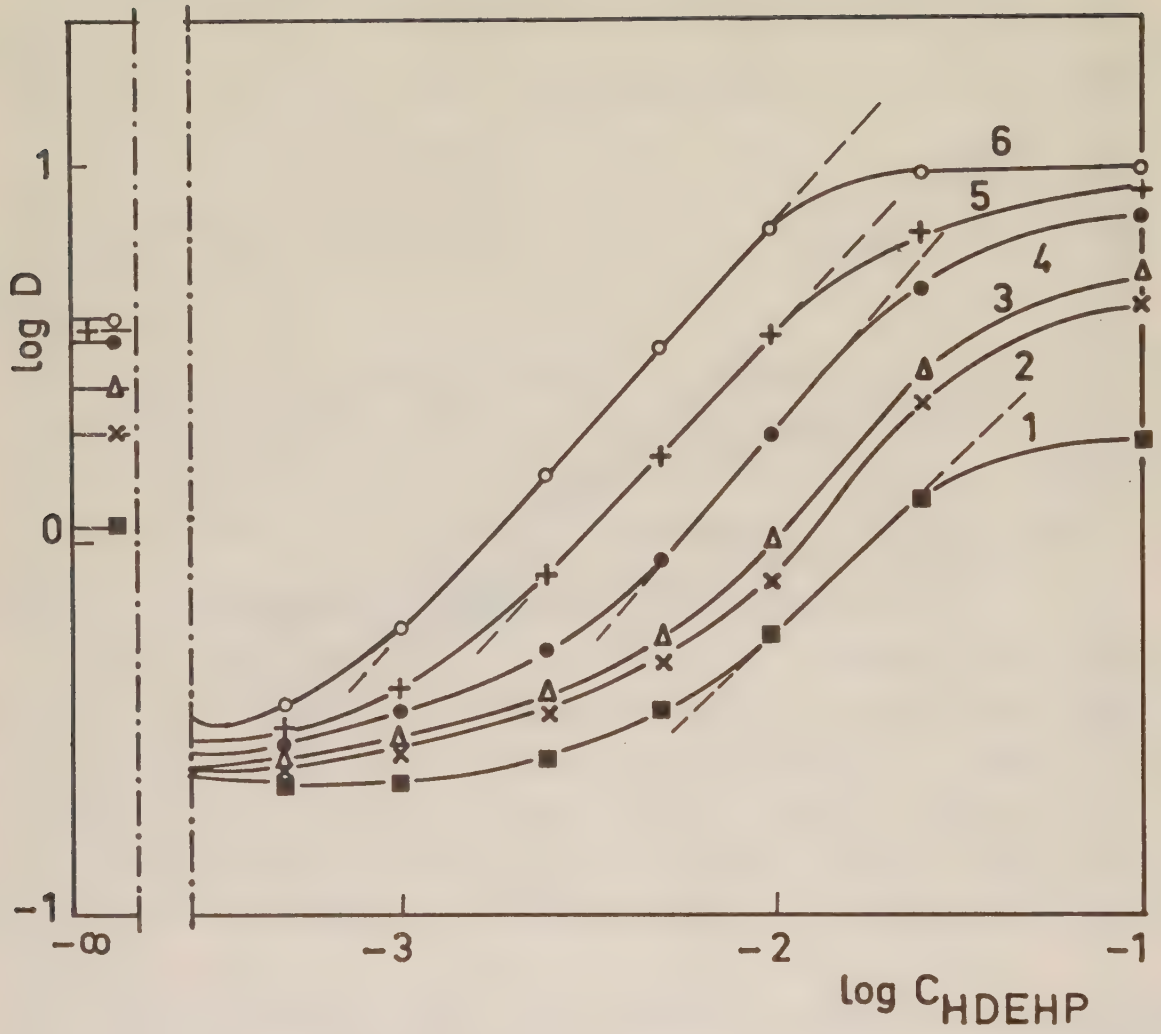


Figure 9 - Variation de log D avec log $\bar{C}_{HDEHP}$ pour le partage en retour de Tc(1V)

Courbes : 1 - $HClO_4$ 3M, 2 - 2M, 3 - 1M,
4 - 0,5M, 5 - 0,1M, 6 - 0,05M.

$HClO_4$	5.10^{-2}M	10^{-1}M	2.10^{-1}M	5.10^{-1}M	1 M	2 M	3 M
Pente	1,1	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0

Nous avons également mesuré le coefficient de partage de Tc(IV) à force ionique constante 3,0 M en fonction de l'acidité et pour une concentration en HDEHP égale à 10^{-2}M. Les résultats obtenus (figure 10) diffèrent peu de ceux déduits de l'étude précédente et correspondants à des forces ioniques variables.

Si on rééquilibre la phase aqueuse $HClO_4$ 1,0 M de l'extraction en retour et contenant Tc(IV) seul, avec une nouvelle phase organique (Toluène + HDEHP 0,1 M), on ne retrouve pas le coefficient de partage initial ($D \sim 5$) même après un temps d'agitation de 2 heures. Le nouvel équilibre est caractérisé par $D = 1,3 \times 10^{-2}$, valeur proche de l'extraction directe par le toluène ou l'HDEHP de Tc(IV) radiocolloïdal.

Le comportement sur résine cationique de Tc(IV) obtenu par extraction en retour a été aussi étudié. TcO_4^- est réduit par BH_4^- 5.10^{-2}M et est extrait par HDEHP 0,1 M suivant la technique décrite précédemment. La phase organique est séparée et équilibrée avec une phase aqueuse $HClO_4$ 8,0 M. Après 15 minutes d'agitation, le coefficient de partage est mesuré. Il est égal à 2,32. On fait passer 0,5 cm^3 de cette phase aqueuse sur une résine cationique Dowex 50 W-X-8 qui est ensuite éluée par $HClO_4$ 8,0 M. Le diagramme d'élution est comparé à celui de TcO_4^- sur la figure 11.

III.3. Interprétation des résultats.

Le benzène seul ou des solutions benzéniques de TTA 0,1 M extraient Tc(IV) en milieu acide avec un coefficient de partage bien supérieur dans les mêmes conditions au coefficient de partage de $TcO_4^-(10^{-4})$ mais cependant trop faible pour travailler commodément.

C'est à pH 7-8 qu'il y a, par contre, extraction directe et quantitative de Tc(IV) par le benzène en présence de TTA($D \sim 0,3$) ; pH pour lequel la chromatographie sur papier montre qu'il y a le plus fort pourcentage de Tc(IV) soluble. L'extraction directe est donc

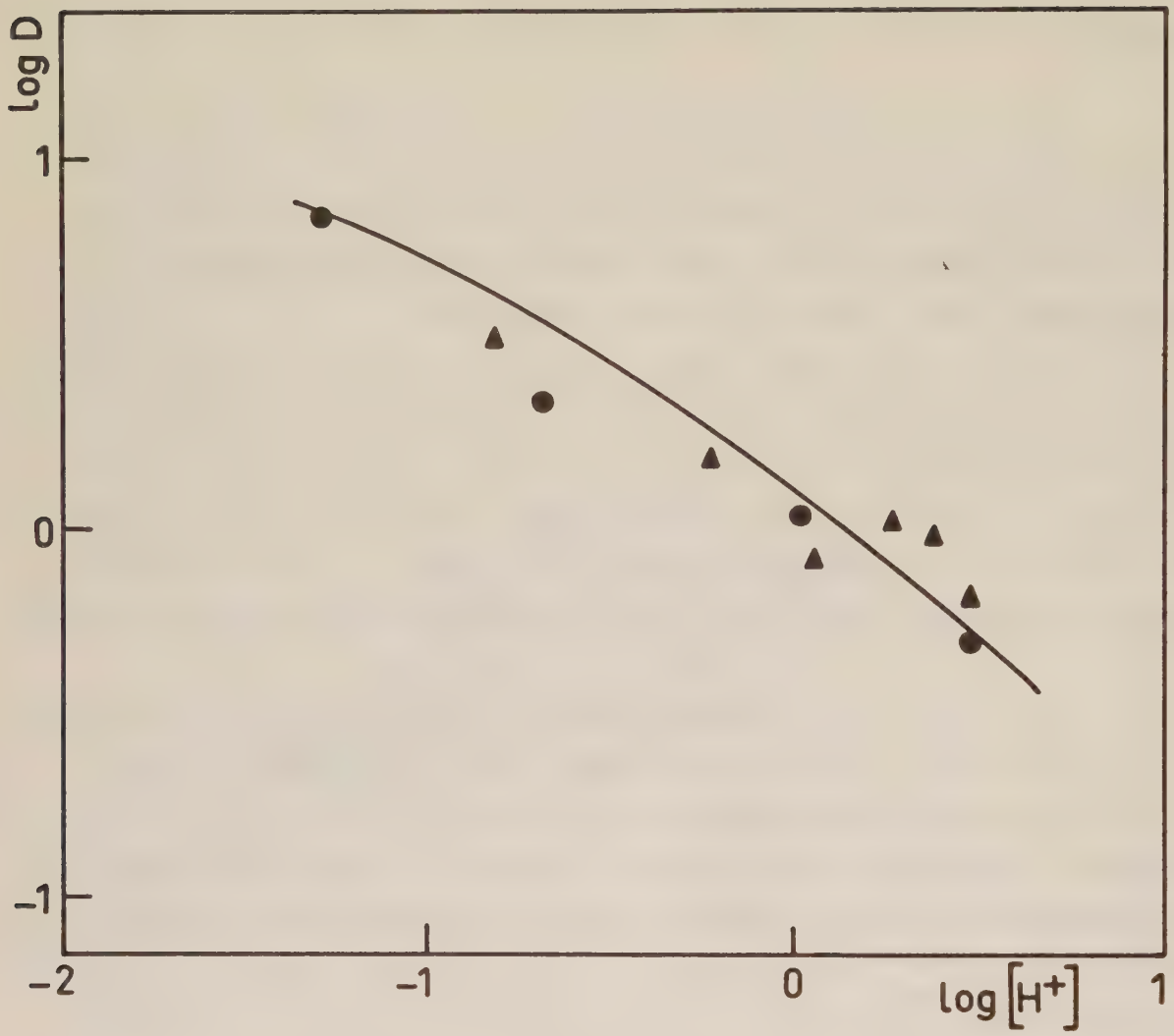


Figure 10 - Variation de log D avec $\log\left[H^+\right]$ pour le partage en retour de Tc(IV). $\bar{C}_{HDEHP} \sim \left[H_2A_2\right] = 10^{-2}$ M.

● force ionique variable.

Δ force ionique égale à 3.

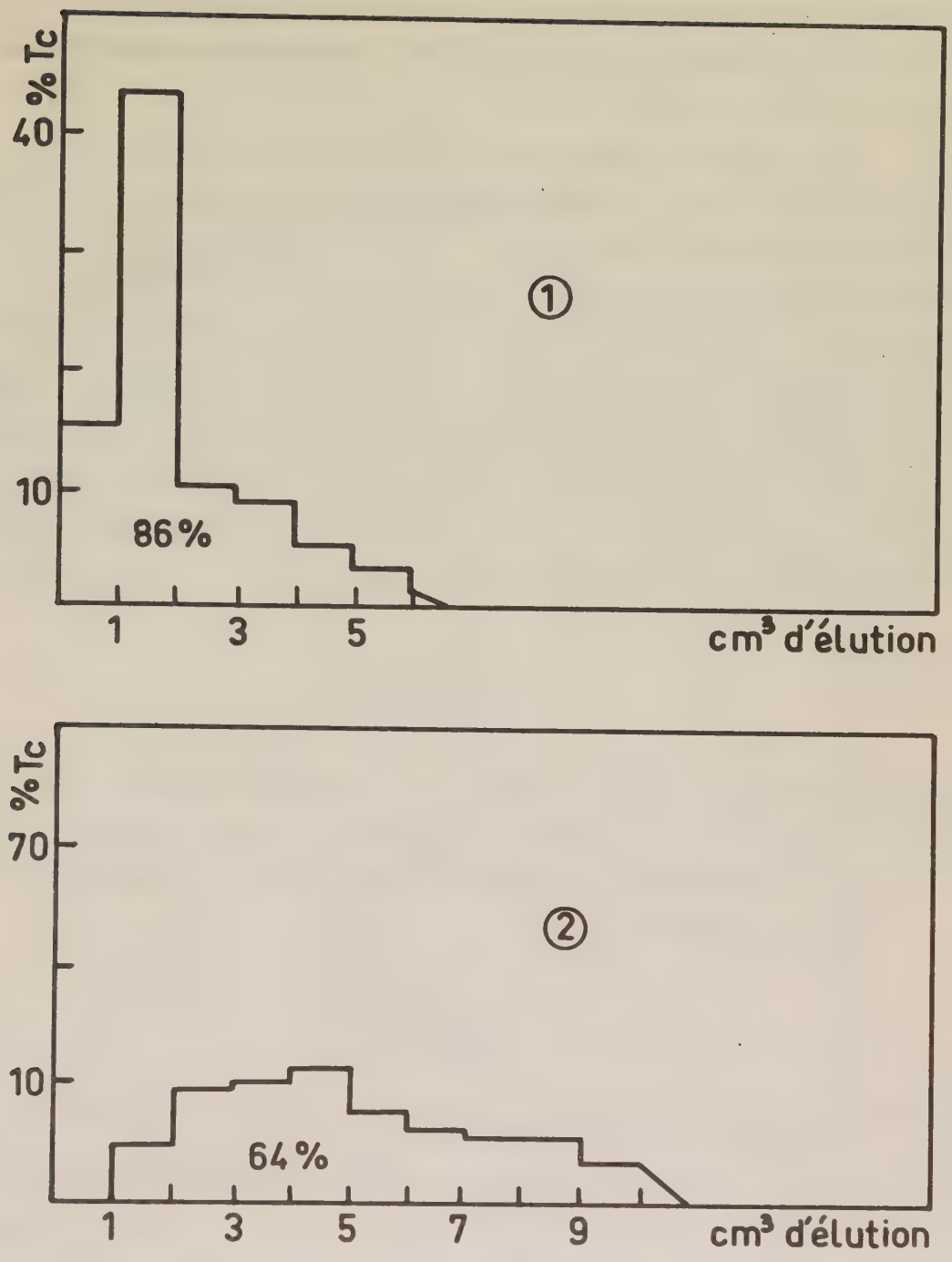
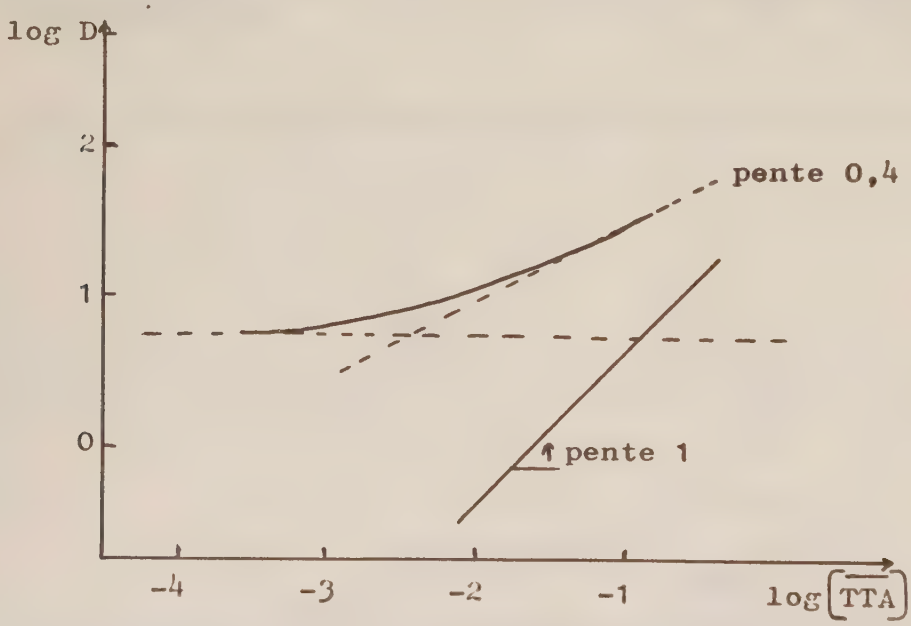


Figure 11 - Diagrammes d'élution sur Dowex 50 de TcO_4^- (1) et de Tc(IV) (2).

inhibée par la présence de radiocolloïdes et la réoxydation de Tc(IV) lorsqu'on augmente l'acidité. Cela est compatible avec ce que nous savons déjà. Soulignons ici que l'existence de Tc(IV) dans la phase organique est confirmée par l'addition d'oxydants qui déplacent l'équilibre d'extraction en retour vers la formation de TcO_4^-.

La technique d'extraction en retour par le TTA ou l'HDEHP, dans laquelle on étudie le partage de Tc(IV) est utilisée dans des conditions proches de l'équilibre, car la réextraction par une nouvelle phase organique ne conduit pas au coefficient de partage initial. Cela est dû à l'évolution de Tc(IV) que nous venons de rappeler.

Cependant l'extraction en retour par le TTA ou l'HDEHP, de Tc(IV) en milieu acide permet de conclure quant à l'existence d'une forme cationique de Tc(IV). En effet si on soustrait, sur les courbes d'extraction en retour par le TTA (figure 6), l'extraction due au solvant, on obtient une droite de pente 1 :



Cela indique que $\partial \log D / \partial \log [\overline{HA}] = 1$, c'est-à-dire que le chélate extrait est formé aux dépens de 1 molécule de TTA. A partir de cette correction, on trouve que $\partial \log D / \partial \log pH \sim +1$ ce qui laisse penser que le cation présent en phase aqueuse est $TcOOH^+$. L'hydrolyse de celui-ci :

$$TcOOH^+ + H_2O \longrightarrow TcO_2 + H_3O^+$$

conduit à TcO_2 extractible dans le benzène pur. Ainsi le partage de Tc(IV) en présence de TTA est régi dans les conditions où nous l'avons étudié, c'est-à-dire en milieu acide et dans les instants qui suivent la mise en contact des phases par les 3 équilibres :

$$TcO_2 \rightleftharpoons \overline{TcO_2}$$

$$TcOOH^+ + \overline{HA} \rightleftharpoons \overline{TcOOHA} + H^+$$

$$TcOOH^+ + H_2O \rightleftharpoons TcO_2 + H_3O^+$$

Il y a ensuite évolution de Tc(IV) vers des formes radiocolloïdales et oxydation en Tc(VII) ce qui perturbe la distribution ; en particulier les valeurs de D diminuent mais cela a peu d'influence sur les valeurs des pentes. En effet désignons par D' le coefficient de distribution lorsque la phase aqueuse contient une concentration C' de formes inextractibles : radiocollaïdes ou technétium heptavalent

$$D' = \frac{\bar{C}_{Tc(IV)}}{C_{Tc(IV)} + C'}$$

A un instant donné on peut admettre que $C'/C = \alpha$ est constant pour toutes les phases aqueuses puisque la proportion de radiocolloïdes ou de Tc(VII) est indépendante de la concentration en technétium alors,

$$D' = \frac{\bar{C}_{Tc(IV)}}{C_{Tc(IV)}(1+\alpha)} = D/1+\alpha$$

et on voit que $\partial \log D' / \partial \log x = \partial \log D / \partial \log x$ avec $x = \left[\overline{HA}\right]$ ou $\left[H^+\right]$.

L'extraction de Tc(IV) avec l'HDEHP peut être interprétée de la même façon qu'avec le TTA. Il apparaît cependant une complication due à l'existence du chélatant sous forme monomère ou dimère selon sa concentration dans la phase organique.

Dans le domaine 0,1 à 5×10^{-3}M c'est le dimère H_2A_2 qui prédomine et pour le domaine d'acidité $HClO_4$ 3 à 5.10^{-2}M, on voit en revenant à la figure 9 que :

$$\partial \log D / \partial \log C_{HDEHP} = \partial \log D / \partial \log \left[\overline{H_2A_2}\right] = 1.$$

Ce résultat signifie que la chélate extrait se forme aux dépens d'une molécule de dimère. D'autre part la pente $\partial \log D / \partial \log pH = 1$, pour une concentration donnée en chélatant indique que le cation présent dans la phase aqueuse porte une charge positive, c'est donc $TcOOH^+$. Il est extrait selon :

$$TcOOH^+ + \overline{H_2A_2} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \overline{TcO(OH)(A_2H)} + H^+ \qquad (1)$$

Pour $C_{HDEHP} < 5.10^{-3}$ M la forme monomère devient dominante et il est probable que l'extraction ait lieu par l'intermédiaire de TcOOH.A selon :

$$TcOOH^+ + \overline{HA} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \overline{TcO(OH)A} + H^+ \qquad (2)$$

Les courbes $\log D = f(\log[HDEHP])$ après avoir atteint un palier vers 5.10^{-3}M remontent pour atteindre les valeurs de l'extraction de TcO_2 par le toluène pur. C'est le changement du chélate extrait qui est la cause du phénomène que l'on ne rencontrait pas avec le TTA.

Le partage des différentes formes extractibles en Tc(IV) peut être caractérisé suivant les 3 équilibres :

$$P = \frac{\overline{TcO_2}}{TcO_2} \quad (3) \qquad P_1 = \frac{\overline{TcO(OH)A}}{TcO(OH)A} \quad (4) \qquad P_2 = \frac{\overline{TcO(OH)(A_2H)}}{TcO(OH)(A_2H)} \quad (5)$$

et le coefficient de partage D de Tc(IV) est égal à :

$$D = \frac{\overline{TcO_2} + \overline{TcO(OH)A} + \overline{TcO(OH)(A_2H)}}{TcO_2 + TcOOH^+ + TcO(OH)A + TcO(OH)(A_2H)}$$

On peut exprimer D en fonction de $[\overline{HA}]$ et $[\overline{H_2A_2}]$, des constantes des équilibres d'hydrolyse :

$$TcOOH^+ + H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} TcO_2 + H_3O^+ \qquad (6)$$

et de partage (1) et (2). En effet nous avons vérifié que l'HDEHP extrait uniquement $TcOOH^+$, qu'il soit sous forme monomère ou dimère, autrement dit il est sans action sur TcO_2.

$$D = \frac{P + KK_1\left[\overline{HA}\right] + KK_2\left[\overline{H_2A_2}\right]}{1 + K\left[H^+\right] + \frac{KK_1}{P_1}\left[\overline{HA}\right] + \frac{KK_2}{P_2}\left[\overline{H_2A_2}\right]}$$

Il est possible pour chaque valeur de la concentration analytique de l'HDEHP, de calculer les concentrations respectives $\overline{HA}$ et $\overline{H_2A_2}$ (figure 4) et ensuite d'établir des courbes théoriques correspondant à diverses valeurs des constantes K, K_1, K_2 et P_1 qui deviennent des paramètres ajustables. Le meilleur accord entre les courbes calculées et les courbes expérimentales a été obtenu pour la courbe théorique correspondant à l'équation :

$$D = \frac{4 + 10^4\left[\overline{HA}\right] + 2.10^4\left[\overline{H_2A_2}\right]}{1 + 0,1\left[H^+\right] + 3.10^5\left[\overline{HA}\right] + 2.10^3\left[\overline{H_2A_2}\right]}$$

ce qui implique que les valeurs des différentes constantes sont de l'ordre de :

$K = 10^{-1}$ $\quad K_1 = 10^{-5}$ $\quad K_2 = 2.10^5$

$P = 4$ $\quad P_1 = 3,3\times10^{-2}$ $\quad P_2 = 10$

La constante d'hydrolyse de $TcOOH^+$ peut être estimée à 10^{-1}.

L'existence d'une forme cationique de Tc(IV) en milieu perchlorique suffisamment concentré qui explique bien le partage de Tc(IV) dans les systèmes que nous venons d'étudier est confirmé par l'analyse de la phase aqueuse de l'extraction en retour sur résine cationique. En effet on voit que le technétium présent dans cette solution est davantage retenu que TcO_4^- (fig. 11). L'évolution des solutions de Tc(IV) en milieu perchlorique est également bien confirmée par les expériences de dialyse de Tc(IV) dans les phases aqueuses acides de l'extraction en retour : Tc(IV) soluble se transforme en radiocolloïde avant de conduire à une oxydation en Tc(VII). L'influence de cette évolution sur les valeurs de D a déjà été discutée dans le cas de l'extraction par le TTA.

En conclusion, la réduction de Tc(VII) par BH_4^- à pH > 7 n'est pas totale. Elle conduit à environ 20 pour cent de Tc(IV) radiocolloïdal et 50 pour cent de TcO_2 soluble. En milieu acide, Tc(IV) soluble est présent sous les formes TcO_2 et $TcO(OH)^+$ dont les proportions varient selon le pH. La constante d'hydrolyse de $TcO(OH)^+$ a été évaluée à 10^{-1}. L'espèce TcO_2 est soluble dans le benzène et le toluène, $TcO(OH)^+$ est extractible par un chélatant : TTA et HDEHP.

Chapitre III

ETUDE DE LA REDUCTION DU TECHNETIUM HEPTAVALENT EN MILIEU CHLORHYDRIQUE.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les conditions de réduction de TcO_4^- et le comportement de Tc(IV) en milieu non-complexant. Nous exposerons ici les résultats concernant la réduction de Tc(VII) et quelques propriétés de Tc(IV) en milieux chlorhydriques. L'importance de ces milieux dans la chimie du technétium tient à ce que le ^{99m}Tc utilisé pour la scintigraphie médicale peut être injecté par voie intraveineuse sous forme de solutions généralement réalisées à partir de pertechnétate en solution dans NaCl 0,15 N. Par ailleurs la localisation dans les diverses parties de l'organisme peut nécessiter l'emploi de molécules vectrices auxquelles est lié le technétium généralement sous forme réduite, qui sont synthétisées en milieu chlorhydrique. Ces raisons nous ont conduit à étudier la réduction de Tc(VII) en milieu chlorhydrique.

Un certain nombre de formes réduites de technétium ont été identifiées à l'échelle des quantités pondérables de cet élément en milieux chlorhydriques : TcO_2, $TcCl_4$, l'ion hexachlorotechnétate $TcCl_6^{--}$ [12][49] et certains complexes organo-métalliques [10][12]. A l'échelle des indicateurs, le problème de l'identification des espèces présentes en solution est toujours plus difficile car le nombre de méthodes d'investigation est réduit et jusqu'à aujourd'hui aucune information précise sur les espèces de Tc(IV) n'a été rapportée.

Nous sommes conduits à présenter nos résultats en quatre parties :

- Mesure par extraction avec le tétraphénylarsonium du pourcentage de Tc(VII) non réduit,
- Essais d'identification par chromatographie sur papier des différentes formes réduites,

- Cas particulier de la réduction de Tc(VII) par HCl 12 M,
- Etude en milieu chloro-perchlorique de la réduction de Tc(VII).

I. MESURE PAR EXTRACTION AVEC LE TETRAPHENYLARSONIUM DU POURCENTAGE DE TcO_4^- NON REDUIT.

Le technétium sous forme de pertechnétate est bien extrait par le chlorure de tétraphénylarsonium (TPA) = $(C_6H_5)_4AsCl$ dans le chloroforme [37][38]. Le TPA est soluble dans l'eau, il y est totalement dissocié à l'état de $(C_6H_5)_4As^+$ et de Cl^- quel que soit le pH. Il est également soluble dans le chloroforme à l'état moléculaire $(C_6H_5)_4AsCl$.

La constante de l'équilibre biphasé :

$$\overline{(C_6H_5)_4AsCl} \rightleftharpoons (C_6H_5)_4As^+ + Cl^- \qquad (1)$$

est $$K = \frac{\left[(C_6H_5)_4As^+\right]\left[Cl^-\right]}{\left[\overline{(C_6H_5)_4AsCl}\right]} = 5.10^{-3}$$

Nous avons toujours travaillé dans les conditions expérimentales telles que Cl^- soit proche de 1 M, aussi le rapport $\frac{\left[\overline{(C_6H_5)_4AsCl}\right]}{\left[(C_6H_5)_4As^+\right]}$ est-il resté égal à 2.10^{-2} comme on peut le déduire de (1). Il s'ensuit compte-tenu de ce que la concentration analytique en TPA est :

$$C_{TPA} = \left[(C_6H_5)_4As^+\right] + \left[\overline{(C_6H_5)_4AsCl}\right] \quad ,$$

que celle du chlorure de tétraphénylarsonium dans la phase organique est égale à la concentration analytique en TPA :

$$C_{TPA} = \left[\overline{(C_6H_5)_4AsCl}\right] \qquad (2)$$

Le pertechnétate est extrait par le TPA à l'état d'association d'ions dans le chloroforme suivant l'équilibre :

$$(C_6H_5)_4As^+ + TcO_4^- \rightleftharpoons \overline{(C_6H_5)_4AsTcO_4}$$

dont la constante est K' = $3,3\times10^{6}$ [38]. Le coefficient de distribution du technétium est donné par

$$D = \frac{\left[(C_6H_5)_4AsTcO_4\right]}{\left[TcO_4^-\right]}$$

car on peut négliger la présence de sels de TPA de Tc(VII) dans la phase aqueuse : $\left[(C_6H_5)_4AsTcO_4\right]$. En utilisant la constante K' :

$$D = K'\left[(C_6H_5)_4As^+\right]$$

L'équilibre (1) et l'égalité (2) permettent d'écrire D sous la forme :

$$D = KK' \frac{C_{TPA}}{\left[Cl^-\right]}$$

La pente $\partial \log D / \partial \log C_{TPA}$ doit donc être constante et égale à 1 pour un milieu donné ; c'est ce que nous avons contrôlé pour HCl 1M, NaCl 0,15N et pH7(Cl^-=1M) (figure 12). Par ailleurs, nos mesures conduisent à K' = 4.10^{6} valeur proche de celle publiée.

L'utilisation de l'extraction par solvant avec le TPA du pertechnétate permet donc de mesurer le pourcentage de pertechnétate présent dans une solution chlorhydrique de cet élément.

Nous avons étudié l'action d'un certain nombre de réducteurs sur TcO_4^- en milieu HCl 1M (figure 13). Les extractions sont réalisées avec une concentration en TPA de 10^{-2} ou 10^{-3}M, concentrations pour lesquelles plus de 95 pour cent du pertechnétate présent dans la solution est extrait. L'équilibre d'extraction de Tc(VII) est très rapide, environ 1 minute d'agitation. Dans tous les cas, nous avons agité les tubes 5 minutes. Quelques résultats d'essais de réduction sont présentés dans le tableau I.

Pour la plupart des réducteurs étudiés, le pourcentage de technétium réduit dépend de la concentration du réducteur. D'autre part $\partial \log D / \partial \log C_{Red}$ n'est pas toujours le même ce qui implique probablement différents modes de réduction. Enfin les réactions de réduction ont des vitesses différentes ; ainsi la réduction par Sn^{2+} est immédiate tandis que la réduction par l'hydrazine est lente comme le montre la figure 14.

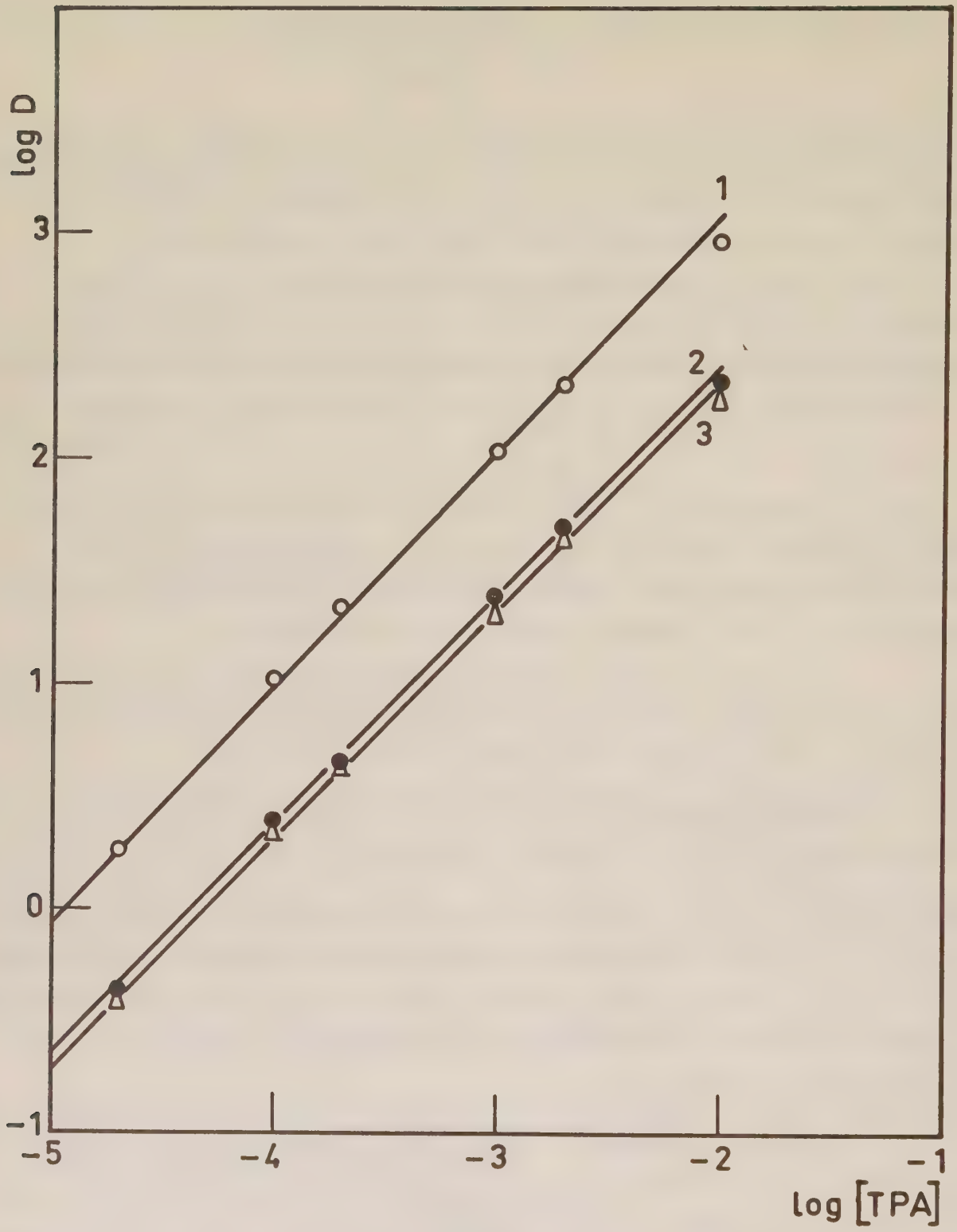


Figure 12 - Variation de log D avec log [TPA] pour le partage de Tc(VII) entre $CHCl_3$ et des phases aqueuses :

1 - NaCl 0,15 N

2 - NaCl 1,0N ajusté à pH7

3 - HCl 1,0M

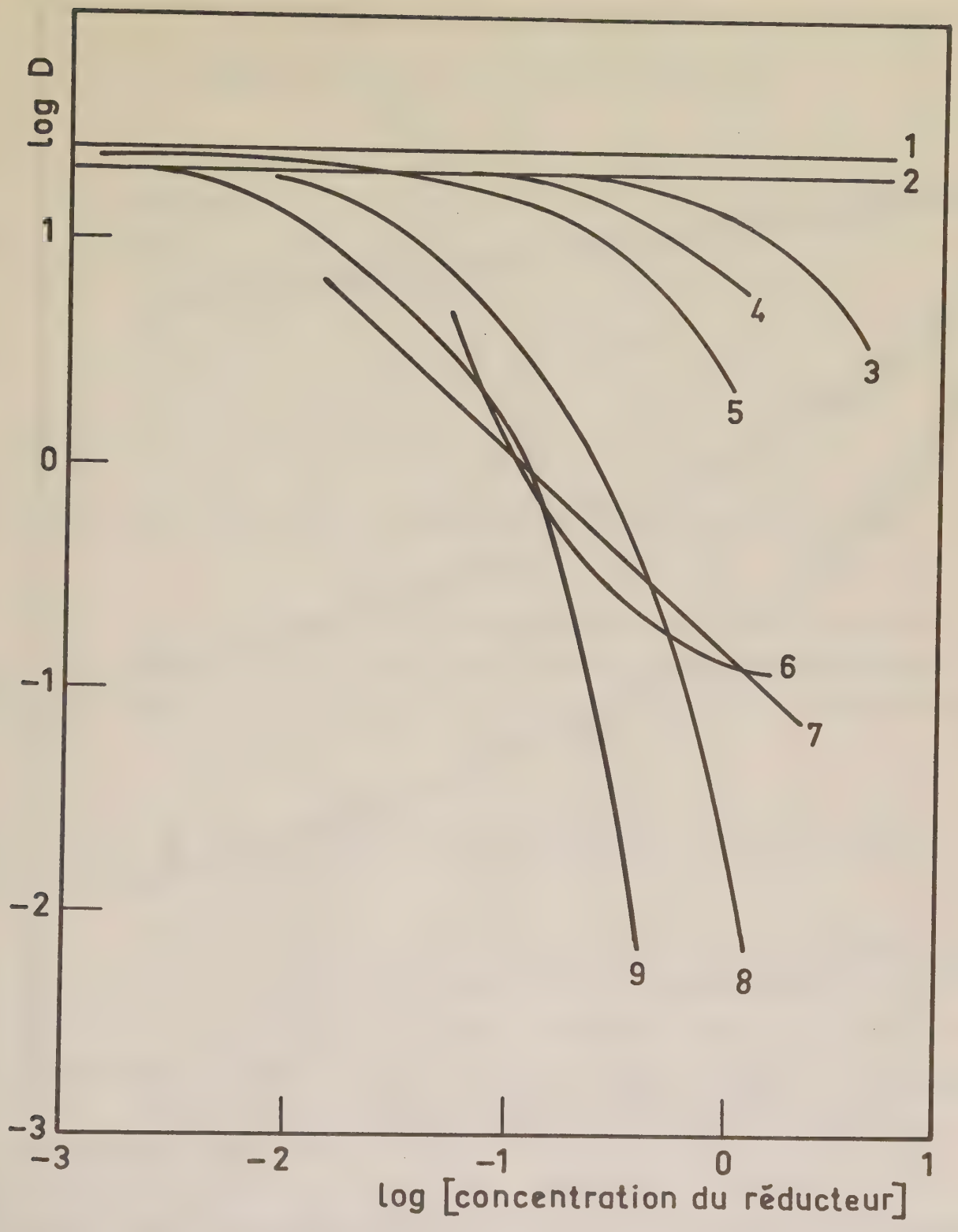


Figure 13 - Variation de log D avec log[concentration du réducteur] pour le partage de Tc(VII) en présence de réducteurs entre des milieux HCl 1M et des phases organiques TPA 10^{-2}M.
Courbes 1 et 2 - sans réducteurs à pH7 et dans HCl 1M
Courbes 3 - Réducteur H_3PO_4, 4 - N_2H_4, 5 - A.As, 6 - SCN^-
7 - KI, thiourée, 9 - BH_4^-.

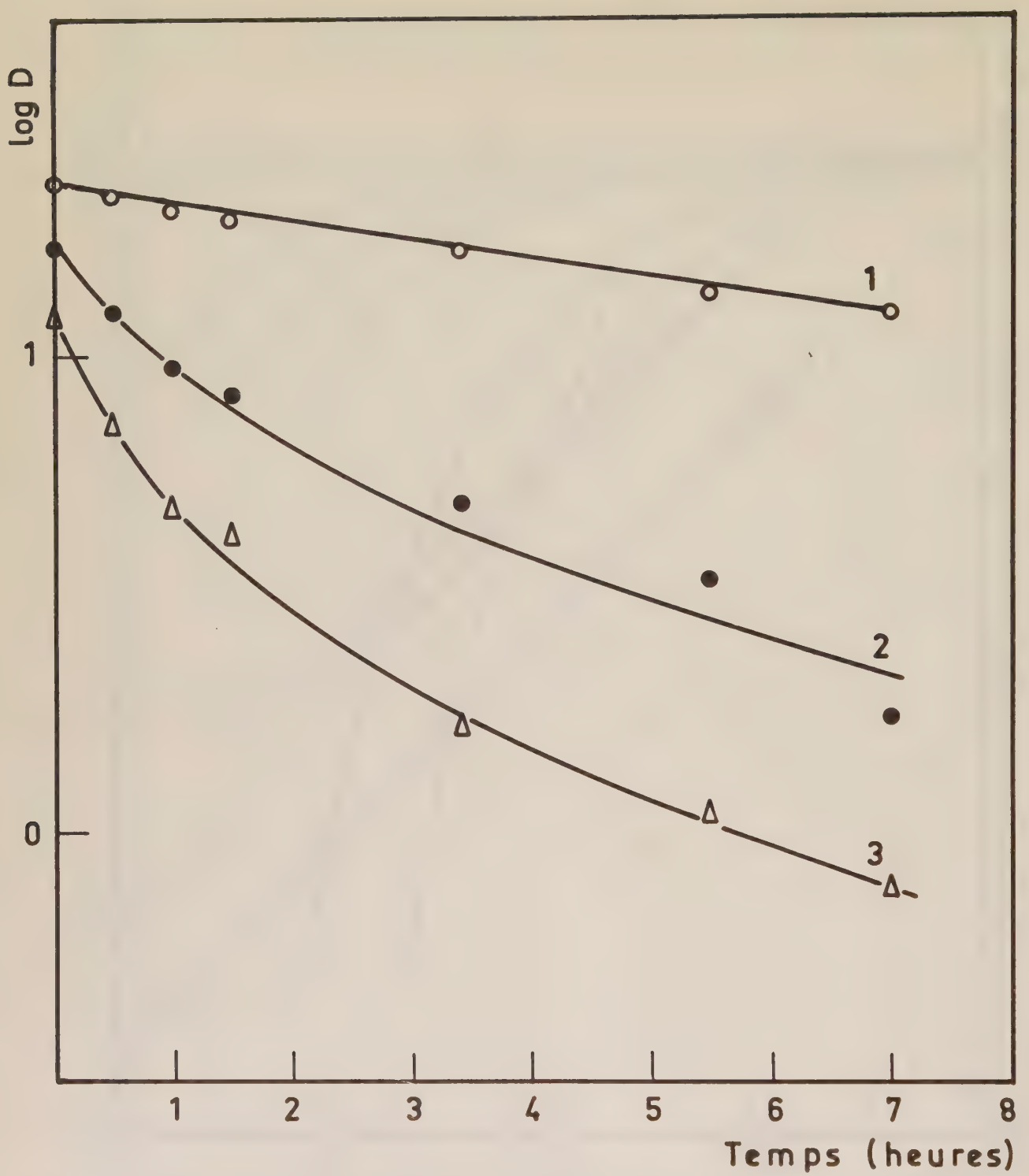


Figure 14 - Variation de log D avec le temps pour le partage de Tc(VII) après réduction par N_2H_4 $8,5 \times 10^{-3}$M(1), $1,25 \times 10^{-1}$M(2), $3,9 \times 10^{-1}$M(3) entre des milieux HCl 1M et des phases organiques TPA 10^{-3}M.

Réducteurs		% Tc réduit
Fe^{2+}	10^{-2} M	2
Acide ascorbique	1 M	2
Hydrazine	0,4 M	5
H_3PO_2	1 M	8
I^-	0,2 M	60
SCN^-	0,4 M	80
Thiourée	1 M	97
Sn^{2+}	10^{-3} M	98

Tableau I - Résultats de la réduction de $^{99m}TcO_4^-$ dans HCl 1M.

Il est certain que la comparaison que nous avons faite de ces réducteurs est limitative et que la réduction dépend souvent du pH comme on a pu le voir avec la réduction par BH_4^- en milieu perchlorique.

II. ESSAIS D'IDENTIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER DES DIFFERENTES FORMES REDUITES.

Nous avons déjà utilisé pour caractériser les formes TcO_2 et TcO_4^- la chromatographie sur papier. Cette méthode permet aussi d'identifier l'ion $TcCl_6^{--}$ qui migre également avec un Rf différent de ceux de TcO_2 et de TcO_4^- [26][27].

Les formes neutres de Tc(IV), en milieux chlorhydriques, présentent un caractère colloïdal beaucoup moins marqué qu'en milieux perchloriques comme l'ont montré des expériences d'ultrafiltration sur millipore de solutions chlorhydriques de technétium réduites par BH_4^-. Les résultats des expériences de chromatographie de solutions de Tc(VII) dans HCl 1M, réduites par différents réducteurs, sont consignés dans le tableau II. Lorsqu'il s'agit de HCl 12M ou HCl 12M + KI 0,4M, la réduction a été réalisée dans ces milieux que l'on a ensuite dilués jusqu'à HCl 1M.

Systèmes chromatographiques \ Réducteurs		HCl 12M	Sn^{2+} 0,5M	SCN^- 0,5M	HCl 12M/KI 0,4M	Thiourée 0,8M	BH_4^- 0,5M
W3MM	Rf_{TcO_2} = 0	-- 13% --		60%			--- 3% ---
HCl 1,0M	$Rf_{TcO_4^-}$ = 0,70	-- 87% --		40%		Rf 0,2 (53%) Rf 0,4 (47%)	94%
	$Rf_{TcCl_6^{--}}$ = 0,90		100%		100%		3%
W3MM	Rf_{TcO_2} = 0		45%	Rf 0,3 (64%)	Rf 0,2 (20%)		
Méthanol 85%	$Rf_{TcO_4^-}$ = 0,55						
	$Rf_{TcCl_6^{--}}$ = 0,85		55%	36%	80%		

Tableau II - Rf et pourcentages des différentes formes de Tc réduit en milieu HCl 1M.

Nous reviendrons plus en détail sur la réduction par l'acide chlorhydrique concentré (12M) dans le paragraphe III. On remarquera simplement que les ions Sn^{2+} et le mélange HCl 12M/KI 0,4M conduisent à Tc(IV) sous les formes TcO_2 et $TcCl_6^{--}$ tandis que les Rf caractérisant les espèces obtenues par réduction avec SCN^- et la thiourée ne correspondent ni à TcO_2 ou $TcCl_6^{--}$. Ceci s'explique probablement par la complexation du technétium réduit avec ces ions, d'où la mise en évidence de nouveaux Rf correspondant à ces complexes.

Par ailleurs le pourcentage des différentes formes mises en évidence dépend de l'éluant. Il semble plus correct de se fier à ceux obtenus avec HCl 1M comme éluant car le méthanol peut perturber leur répartition. Dans ce qui suit les résultats rapportés sont ceux déduits en utilisant le système W3MM/HCl 1M sauf mention contraire.

Nous allons examiner plus en détail la réduction de Tc(VII) par Sn^{2+} en fonction de l'acidité afin de voir l'évolution des espèces réduites.

Dans HCl 1M, le pertechnétate est entièrement réduit par Sn^{2+}, on obtient plus de 98 pour cent de technétium tétravalent pour une concentration en étain supérieure à $2,5\times10^{-5}$M.

L'influence de l'acidité sur la forme de Tc(IV) obtenu est présentée dans le tableau III. TcO_4^- est réduit par Sn^{2+} 10^{-3} M dans des solutions chlorhydriques de force ionique constante égale à 2 réalisées par HCl 2M + NaCl 2M et d'acidité variable, $[H^+]$ = 2M à 0,1 M. Les chromatographies sont effectuées sur du papier W3MM avec comme solvant des solutions chlorhydriques de force ionique égale à 2 et d'acidité convenable.

$[H^+]$	2M	1,5M	1M	0,5M	0,1M
TC_{IV} neutre Rf = 0	-	-	-	1%	10%
TcO_4^- Rf = 0,70	-	-	-	-	-
$TcCl_6^{--}$ Rf = 0,85	100%	100%	100%	99%	90%

Tableau III - Pourcentages des différentes formes de technétium obtenus par réduction de Tc(VII) par Sn^{2+} 10^{-3}M.

On remarquera que lorsque l'acidité est inférieure à 1M, il y a formation de formes neutres de Tc(IV) que l'on peut envisager comme résultant de l'hydrolyse de l'ion $TcCl_6^{--}$.

Il est intéressant de noter que la réduction de TcO_4^- par BH_4^- en milieu non complexant acide conduit à Tc(IV) sous forme radio-colloïdale et soluble et que dans ces milieux Tc(IV) s'oxyde. Par contre dans les solutions chlorhydriques, il y a formation de $TcCl_6^{--}$ dont la stabilité vis-à-vis de l'oxydation est élevée puisqu'elle permet d'identifier cet ion par chromatographie.

III. REDUCTION DE TcO_4^- PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRE (12M)

D'après SHUKLA [31], la réduction de TcO_4^- pondéral par l'acide chlorhydrique concentré (12M) conduit à un mélange Tc(V) et $TcCl_6^{--}$, dans lequel il y aurait plus de 85 pour cent de Tc(V). Toujours d'après cet auteur [32], la réduction de TcO_4^- par l'acide chlorhydrique dépend de deux paramètres : la concentration de l'acide et le temps de réduction.

Nous avons mesuré par extraction avec le TPA, la quantité de TcO_4^- restante après réduction par HCl à différentes concentrations. L'ion pertechnétate est réduit par HCl 12,5M pendant un temps déterminé puis la solution est ramenée par dilution à HCl 1M et TcO_4^- est extrait. La courbe obtenue (figure 15) montre qu'en plus de l'extraction de TcO_4^- par le TPA, il y a également partage d'une espèce neutre de technétium réduit entre la phase aqueuse et le chloroforme. En effet, lorsque la concentration en TPA est inférieure à 10^{-4}M, l'extraction du technétium devient indépendante de la concentration du TPA.

La stabilité du technétium réduit dans la solution HCl 1M a été mesurée au cours de temps :

Temps	0	30 min.	4 h.	23 h.
Pourcentage de Tc réduit	97%	95%	86%	68%

On constate qu'il y a une réoxydation lente du technétium réduit.

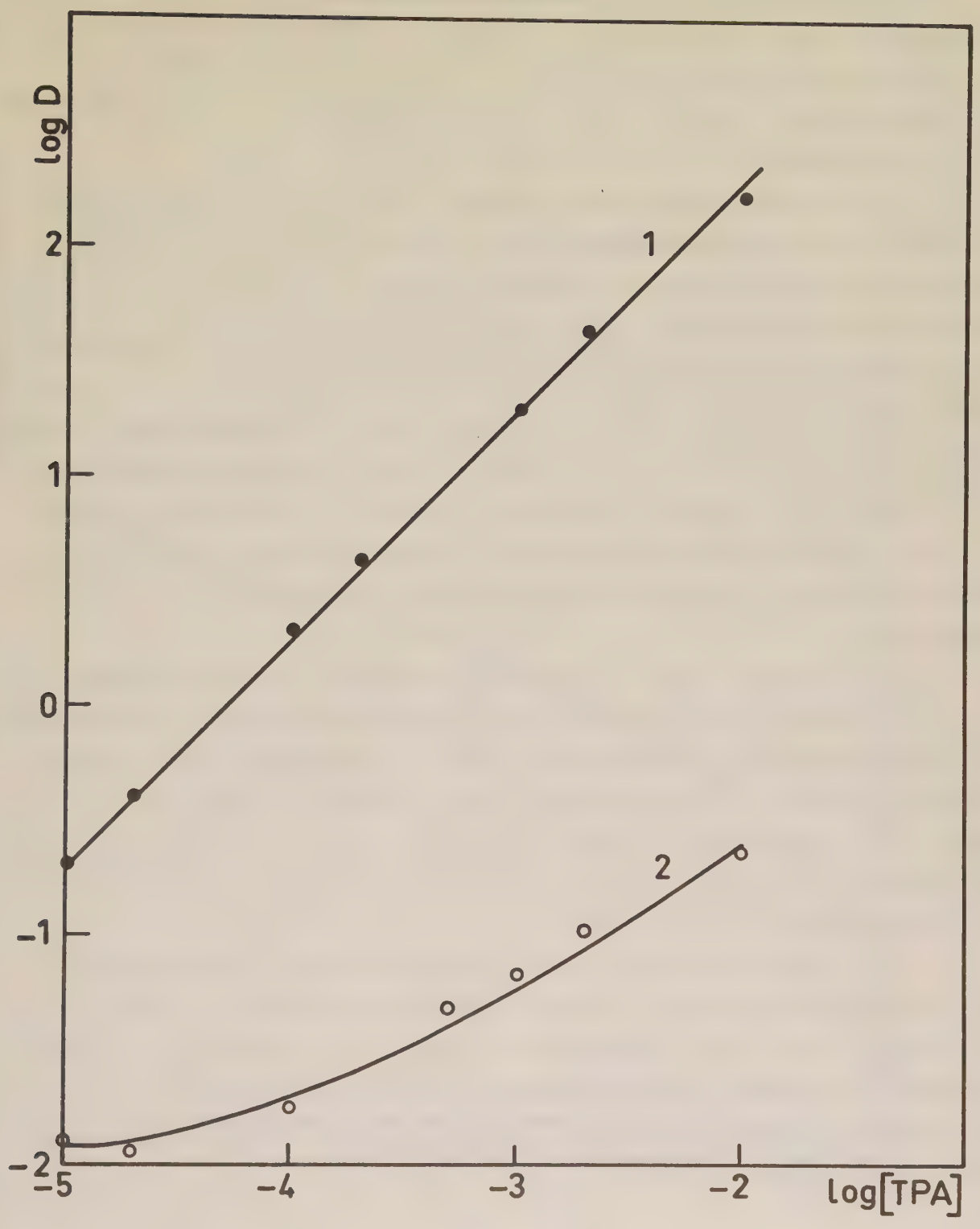


Figure 15 - Variation de log D avec log[TPA] pour le partage de TcO_4^- dans HCl 1M et d'une solution de Tc(VII) réduite par HCl concentré et ramenée à HCl 1M (2).

On a mesuré l'effet de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la réduction de TcO_4^-. Le pertechnétate est réduit par HCl 12,5M-9M-6M-3M. Les solutions sont ramenées à HCl 1M puis le pertechnétate restant est extrait par TPA 10^{-3}M. Les résultats obtenus (figure 16) montrent que la réduction est fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique dans le domaine 3M à 9M.

La neutralisation d'une solution HCl 1M de technétium préparée par dilution d'une solution HCl 12,5M conduit à des résultats différents suivant le temps de réduction dans l'acide concentré. Pour des solutions obtenues après réduction dans HCl 12,5M pendant 10 minutes et 3 heures 15 minutes, les coefficients d'extraction mesurés sur des parties aliquotes des solutions sont égaux entre eux : $D = 2{,}5 \times 10^{-1}$. Au cours de leur neutralisation par NaOH 1,0M, le pertechnétate présent est extrait à différents pH par le TPA sur des parties aliquotes des deux solutions. Les résultats obtenus (figure 17) montrent la formation d'une espèce de technétium réduit, stable au-delà de pH 1, qui se forme aux dépens de l'espèce qui est obtenu dans la première étape de la réduction.

La réduction par l'acide chlorhydrique concentré semble conduire à la formation de deux espèces de technétium réduit. La première qui se forme rapidement (plus de 80 pour cent du technétium présent) est stable dans HCl 1M mais est facilement oxydée lorsque le pH est supérieur à 1. La seconde se forme lentement (environ 15 pour cent du technétium présent après 3 heures de réduction) mais elle reste stable lorsqu'on neutralise la solution.

La première espèce formée pourrait être un technétium de valence intermédiaire entre Tc(VII) et Tc(IV). Ce Tc(V) ou Tc(VI) serait réduit à son tour lentement en $TcCl_6^{--}$. La stabilité du Tc(IV) formé même sous formes hydrolysées, est élevée. Cela confirme les expériences de chromatographies sur papier dans lesquelles on avait identifié, par son Rf, la présence de $TcCl_6^{--}$.

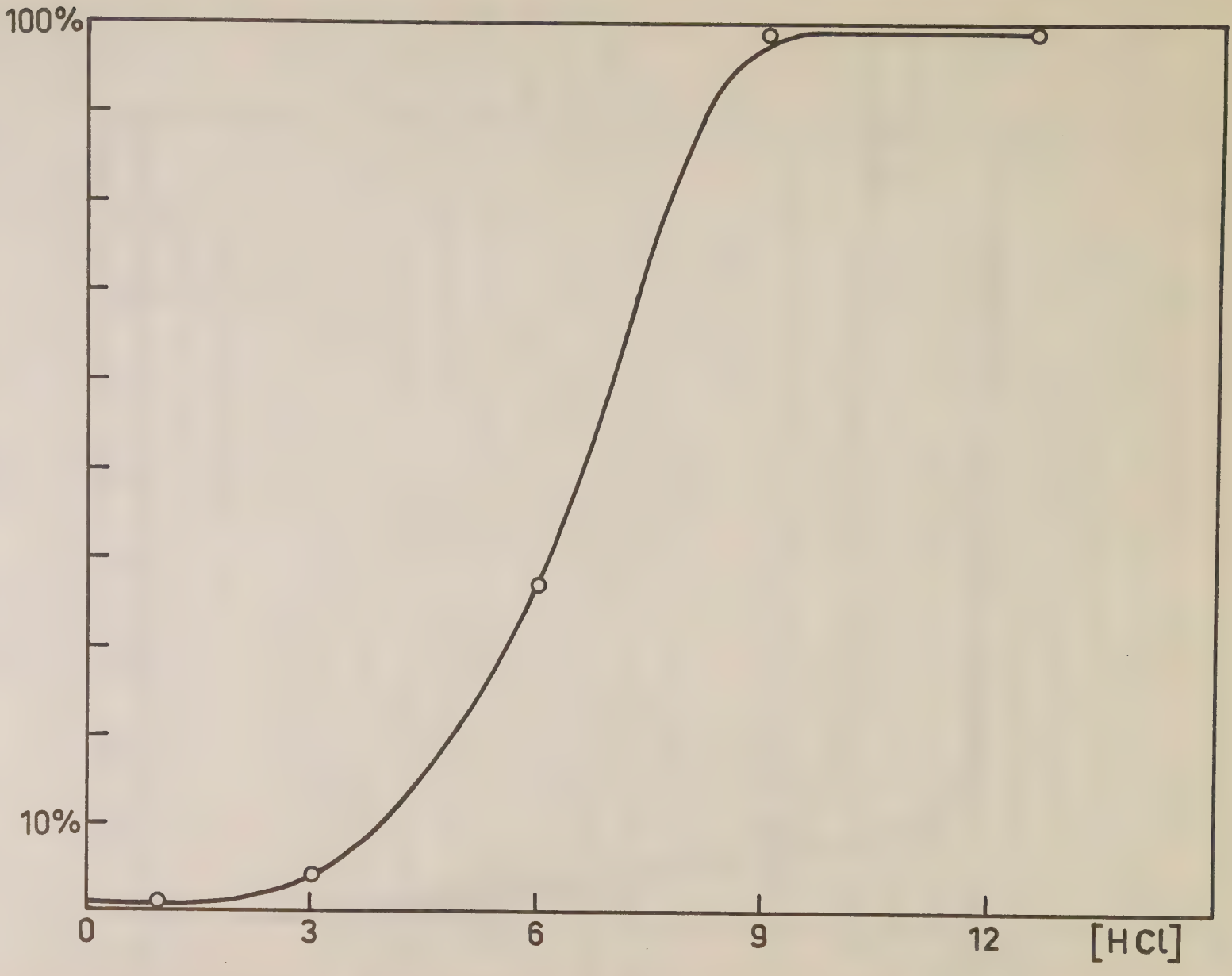


Figure 16 - Pourcentages de Tc(IV) après réduction par HCl à différentes concentrations et mesurés par extraction de Tc(VII) par TPA 10^{-3}M.

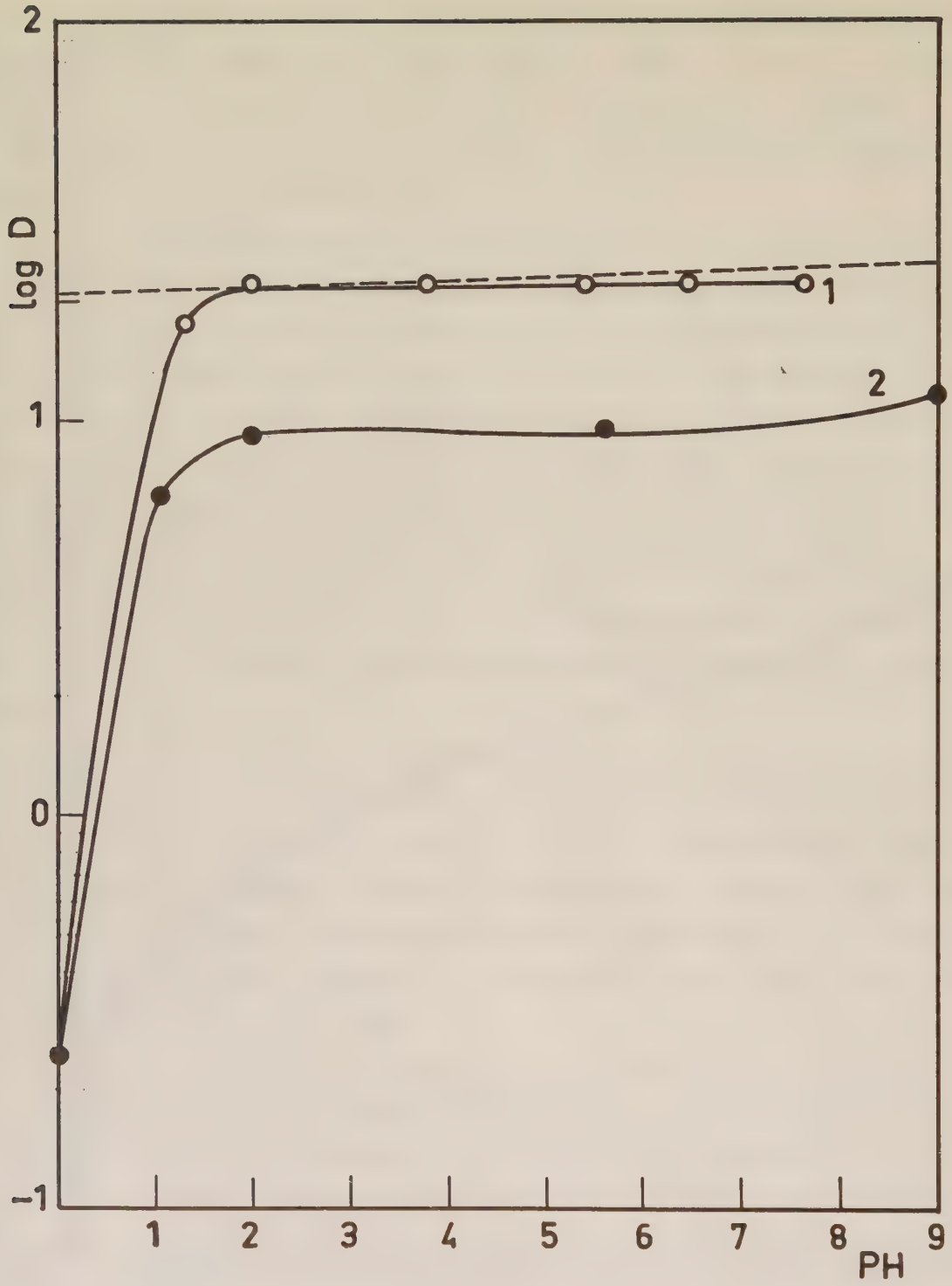


Figure 17 - Variation de log D avec le pH de solutions de Tc(VII) réduites par HCl 12M pendant 10 minutes (1) et 3 h 15 minutes (2) et ramenées à HCl 1M.

IV. ETUDE EN MILIEU CHLORO-PERCHLORIQUE DE LA REDUCTION DE Tc(VII).

L'ion hexachlorotecnhétate $TcCl_6^{--}$ est obtenu à l'échelle pondérale par réduction de TcVII par KI en milieu chlorhydrique concentré (12,5M) [12]. Nous venons de montrer que la réduction dans les mêmes conditions de ^{99m}Tc(VII) sans entraîneur conduit également à $TcCl_6^{--}$ que l'on identifie facilement par chromatographie sur papier dans le système W3MM-HCl 1,0 M [30][31]. Par ailleurs la réduction de TcO_4^- par BH_4^- en milieu non complexant conduit à TcO_2. Il était donc intéressant d'étudier l'effet des ions Cl^- sur cette réduction par chromatographie sur papier et par extraction par solvant.

IV.1. Etude de la réduction par chromatographie sur papier.

IV.1.1 - Effet du pH.

Le technétium heptavalent est réduit par BH_4^- 0,26 M à pH 9,5 en présence de Cl^- à différentes concentrations. Au cours de l'acidification par $HClO_4$ 1,0M, on chromatographie, à différents pH, quelques gouttes de la solution dans le système W3MM-méthanol 85%. Nous avons représenté sur la figure 18 le pourcentage de formes neutres (Rf=0) obtenues à différents pH. Lorsque le pH décroît, il y a apparition sur les chromatogrammes d'un pic d'activité correspondant à $TcCl_6^{--}$ (Rf=0,85). Ce pic n'apparaît vraiment que lorsque la concentration en Cl^- est égale à 10^{-2}M. Il atteint 10 pour cent de l'activité du technétium à pH1,0. Lorsque la concentration en Cl^- croît, $TcCl_6^{--}$ ne se forme pas tandis que le pourcentage des formes neutres croît.

IV.1.2 - Réduction dans $HClO_4$ 1,0M.

L'ion TcO_4^- est réduit par BH_4^- 0,26M dans l'acide perchlorique 1,0M en présence de Cl^- à différentes concentrations. Les solutions sont chromatographiées dans les deux systèmes : W3MM-$HClO_4$ 1,0M et W3MM-Méthanol 85%. Les résultats sont groupés dans les tableaux IV et V.

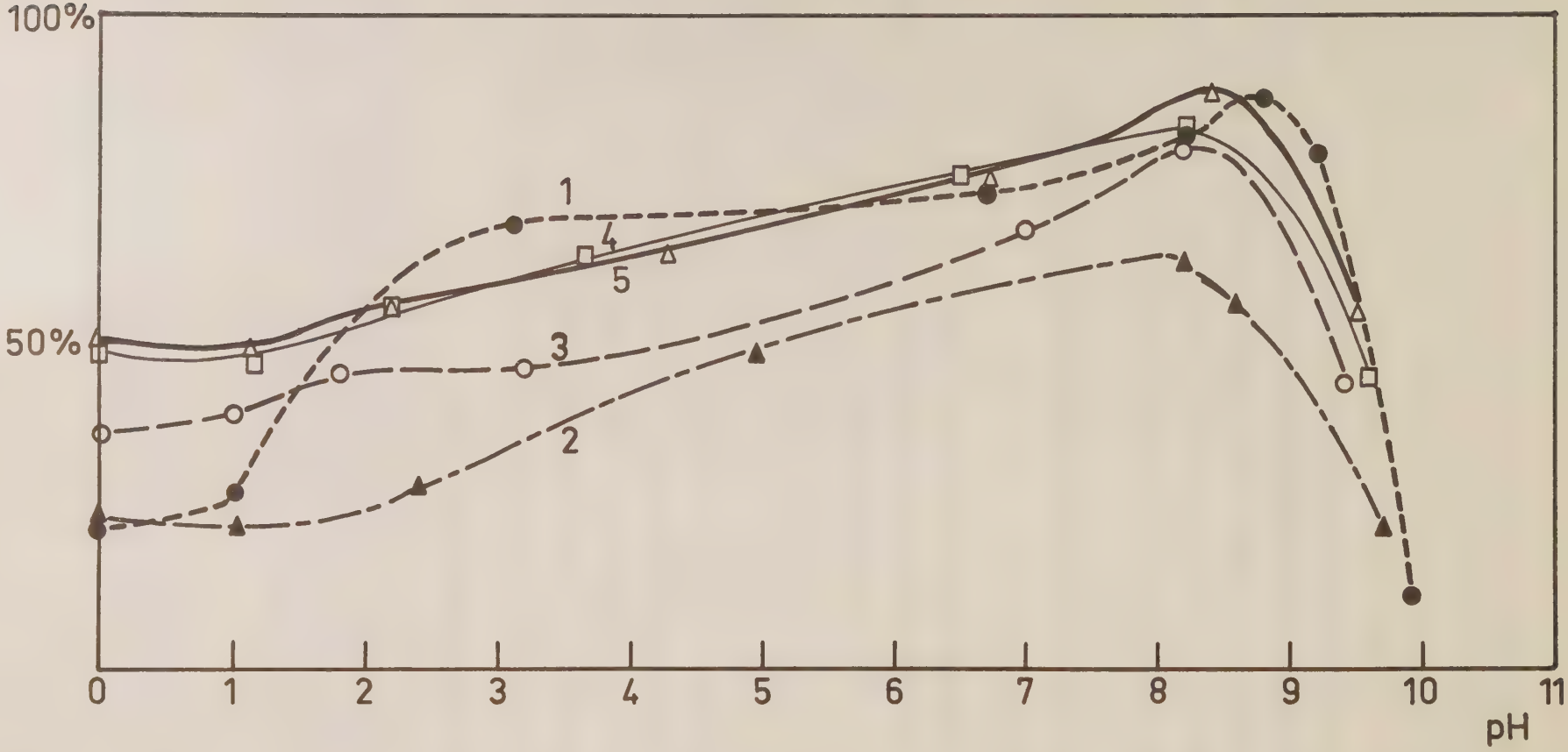


Figure 18 - Pourcentages de Tc(IV) dans des solutions de Tc(VII) réduites par BH_4^- 0,26M en présence de Cl^- et acidifiées par $HClO_4$ 1,0M.

1 - $[Cl^-]$ = 0M, 2 - $[Cl^-]$ = 10^{-2}M, 3 - 10^{-1}M, 4 - 1,5 × 10^{-1}M, 5 - 1,0M.

$[Cl^-]$ (M)	0	$2,6\times10^{-3}$	$1,3\times10^{-2}$	$4,5\times10^{-2}$	$1,2\times10^{-1}$	$2,7\times10^{-1}$	5×10^{-1}
Formes neutres % de $Tc(IV)_{Rf=0}$	13	26	27	24	50	34	63
TcO_4^- Rf=0,70	87	67	68	69	47	59	34
$TcCl_6^{--}$ Rf=0,90	0	7	5	7	3	7	3

Tableau IV - Pourcentages des différentes formes de technétium après réduction dans $HClO_4$ 1,0M. Chromatographies dans le système W3MM-$HClO_4$ 1,0M.

$[Cl^-]$ (M)	0	$4,8\times10^{-3}$	$8,6\times10^{-3}$	$8,4\times10^{-2}$	$1,7\times10^{-1}$	$3,5\times10^{-1}$
Formes neutres % de $Tc(IV)_{Rf=0}$	22	23	31	35	41	41
TcO_4^- Rf=0,55	78	71	62	59	53	52
$TcCl_6^{--}$ Rf=0,85	0	6	7	6	6	7

Tableau V - Pourcentages des différentes formes de technétium après réduction dans $HClO_4$ 1,0M. Chromatographies dans le système W3MM-Méthanol 85%.

La réduction de Tc(VII) par BH_4^- en présence de Cl^- conduit à la formation de Tc(IV) sous forme neutre et de $TcCl_6^{--}$ (toujours très peu). On remarque que le pourcentage de formes neutres croît quelque soit le pH avec la concentration de Cl^- tandis que celui de $TcCl_6^{--}$ est indépendant de $[Cl^-]$ et reste sensiblement constant $\sim$ 6%. Il faut noter également la faible variation du pourcentage des formes neutres lorsqu'on acidifie la solution jusqu'à H^+ = 1M alors qu'en milieu perchlorique l'oxydation en Tc(VII) est beaucoup plus importante.

IV.2. Essais d'identification des complexes Tc(IV)-Cl.

Pour tenter d'identifier les formes chlorées de Tc(IV), il est nécessaire de travailler avec des solutions renfermant uniquement Tc(IV), c'est-à-dire exemptes de radiocolloïdes et de Tc(VII). Il est également important de ne pas introduire de réactifs étrangers redox (Sn^{2+}, I^-, SCN^-, ...) dans le milieu aqueux. Nous avons utilisé l'extraction par solvant avec l'HDEHP. La phase organique obtenue en extrayant par l'HDEHP le technétium d'une solution de TcVII réduite par BH_4^-, est équilibrée avec des phases aqueuses $HClO_4$ contenant des ions Cl^- à différentes concentrations. Pour une concentration donnée en HDEHP, on sait que les courbes d'extraction log D = f(log $[Cl^-]$) auront des pentes telles que $\partial \log D / \partial \log [Cl^-] = 1_o - 1$; 1_o et 1 étant les nombres d'ions Cl^- engagés dans les complexes respectivement en phase organique et en phase aqueuse. Dans le cas présent, le chélate extrait ($TcO(OH)(A_2H)$) par HDEHP 2.10^{-2}M ne comporte pas d'ions Cl^-, mais cela n'implique pas qu'en présence de chlorure il en soit toujours ainsi.

La préparation des phases organiques de Tc(IV) a été décrite dans le chapitre II. Elles renferment principalement $TcO(OH)(A_2H)$ puisque la concentration de l'HDEHP est 2.10^{-2}M. On les équilibre avec des phases aqueuses d'acidité et de force ionique constantes et de concentration en ions chlorure variable. La variation log D=f(log$[Cl^-]$) obtenue est présentée figure 19. Les faibles valeurs des pentes $\partial \log D / \partial \log [Cl^-]$ nous ont conduits à augmenter la concentration en Cl^- avec LiCl pour une acidité $[H^+]$ = 0,1M. Cela conduit aux résultats présentés figure 20 qui correspondent alors à une force ionique variable. Enfin nous avons vérifié qu'à partir d'une solution aqueuse HCl 1M

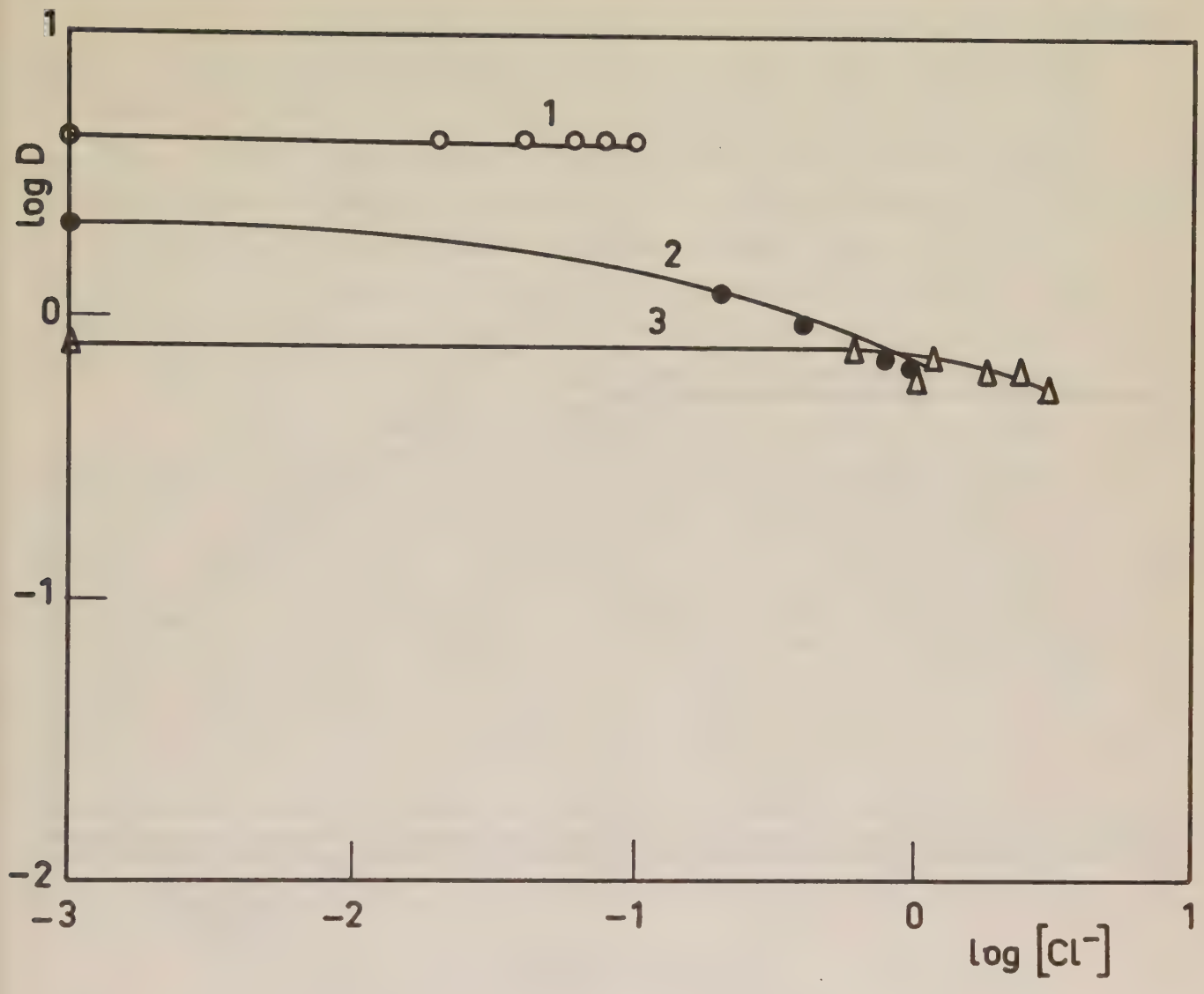


Figure 19 - Variation de log D avec $\log[Cl^-]$ pour le partage en retour de Tc(IV) à partir de phases organiques HDEHP 2×10^{-2}M. Les phases aqueuses étant à force ionique et acidité constantes.

(1) μ = 0,1 H^+ = 0,1M
(2) μ = 1,0 H^+ = 1,0M
(3) μ = 3,0 H^+ = 3,0M.

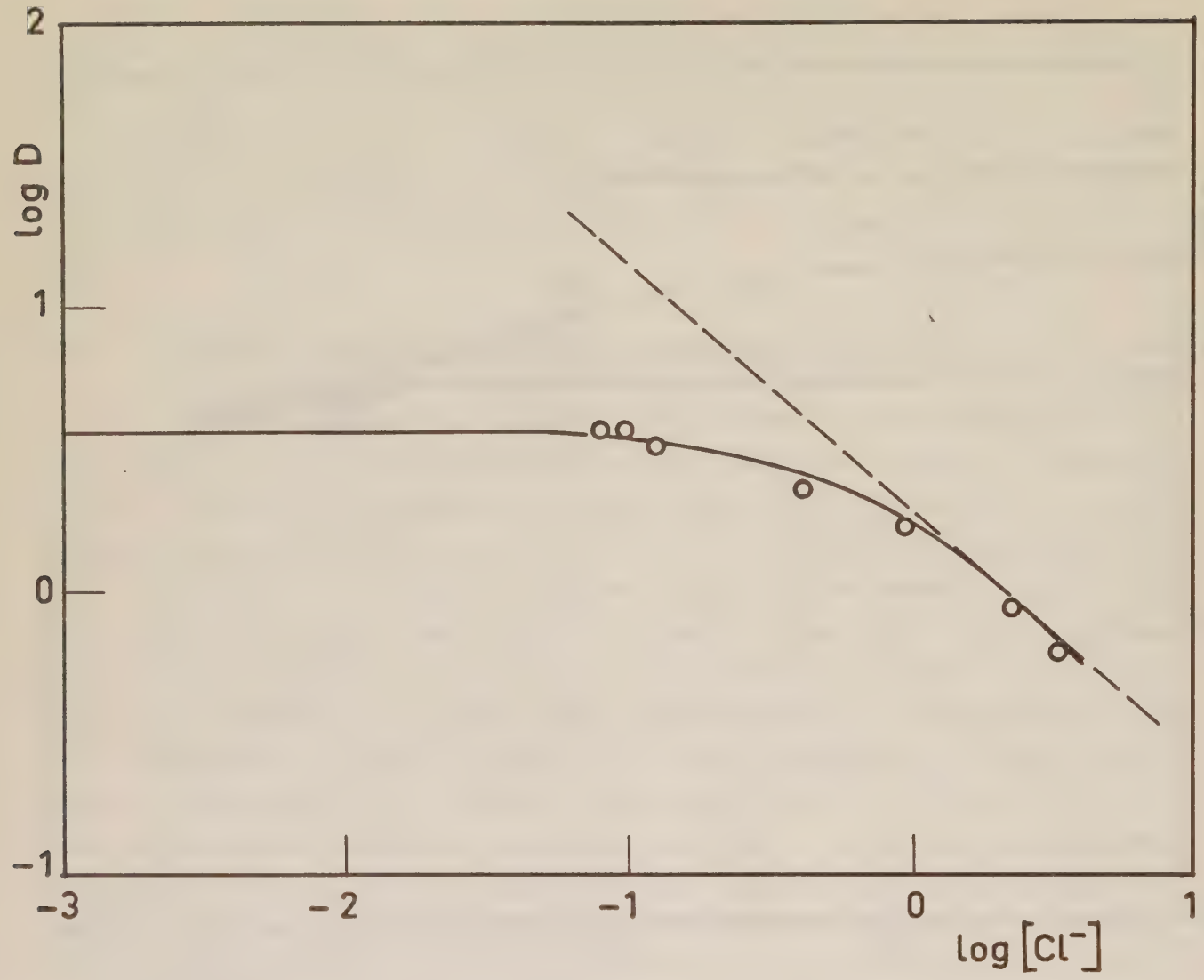


Figure 20 - Variation de log D avec $\log[Cl^-]$ pour le partage en retour de Tc(IV) à partir de phases organiques HDEHP 2×10^{-2} M. Les phases aqueuses étant d'acidité constante $H^+ = 0,1$ M et les forces ioniques variables.

contenant $TcCl_6^{--}$ préparé par réduction de TcO_4^- par KI dans HCl 12,5M, il n'y a aucune extraction de formes cationiques de Tc(IV) par l'HDEHP dans le toluène.

Nous avons également réalisé quelques expériences d'extraction en retour à partir de TcO_2 dans le toluène. Pour cela, Tc(VII) est réduit par BH_4^- 0,13 M à pH 9,5. La solution est amenée à pH 1,0 par $HClO_4$ 1,0M en présence de toluène. Après 5 minutes d'agitation, le coefficient de partage est D = 0,17. La phase organique est séparée et équilibrée avec différentes phases aqueuses $HClO_4$ 3M à 5.10^{-2}M et HCl 3M à 5.10^{-2}M. Les résultats de ces extractions en retour sont regroupés sur la figure 21. Sur cette figure nous avons tracé la courbe de l'extraction en retour de TcO_2 dans l'acide perchlorique.

L'extraction en retour de Tc(IV) à partir du toluène est différente selon qu'elle a lieu en absence ou en présence d'un chlorure ce qui laisse soupçonner l'existence d'une forme neutre chlorée de Tc(IV) qui se partage différemment de TcO_2 : ce pourrait être $TcOCl_2$. Cela est en accord avec la faible tendance à la formation de colloïdes et la faible valeur des pentes des courbes $\log D = f(\log[Cl^-])$. Lorsque la concentration en $[Cl^-]$ est supérieure à 10^{-1}M, la pente $\partial \log / \partial \log[Cl^-] \sim -1$. Cela indique qu'il y a formation dans la phase aqueuse d'une espèce comportant un atome de chlore de plus que celle qui se trouve dans la phase organique : ce serait $TcOCl_3^-$. Son domaine d'existence irait jusqu'à HCl $\sim$ 3M. Alors le coefficient de distribution de Tc(IV) dans les conditions que nous avons décrites s'écrirait :

$$D = \frac{\overline{TcO_2} + \overline{TcO(OH)(A_2H)} + \overline{TcOCl_2}}{TcO_2 + TcOOH^+ + TcOCl_2 + TcOCl_3^-}$$

L'addition d'ions chlorure a une solution renfermant TcO_2 et $TcOOH^+$ ne semble donc pas conduire en quantité importante à des complexes chlorés d'ordre plus élevé que 3. Par ailleurs la dilution de milieux HCl 12M riches en ions $TcCl_6^{--}$ conduit à des solutions à partir desquelles le technétium n'est pas extractible par un chélatant. Cela impliquerait puisque la réoxydation de Tc(IV) semble exclue comme le montrent les expériences de chromatographie, que $TcCl_6^{--}$ est un complexe particulièrement inerte. La structure électronique d^3 de Tc(IV), bien stabilisée dans la symétrie Oh rend les complexes octaé-

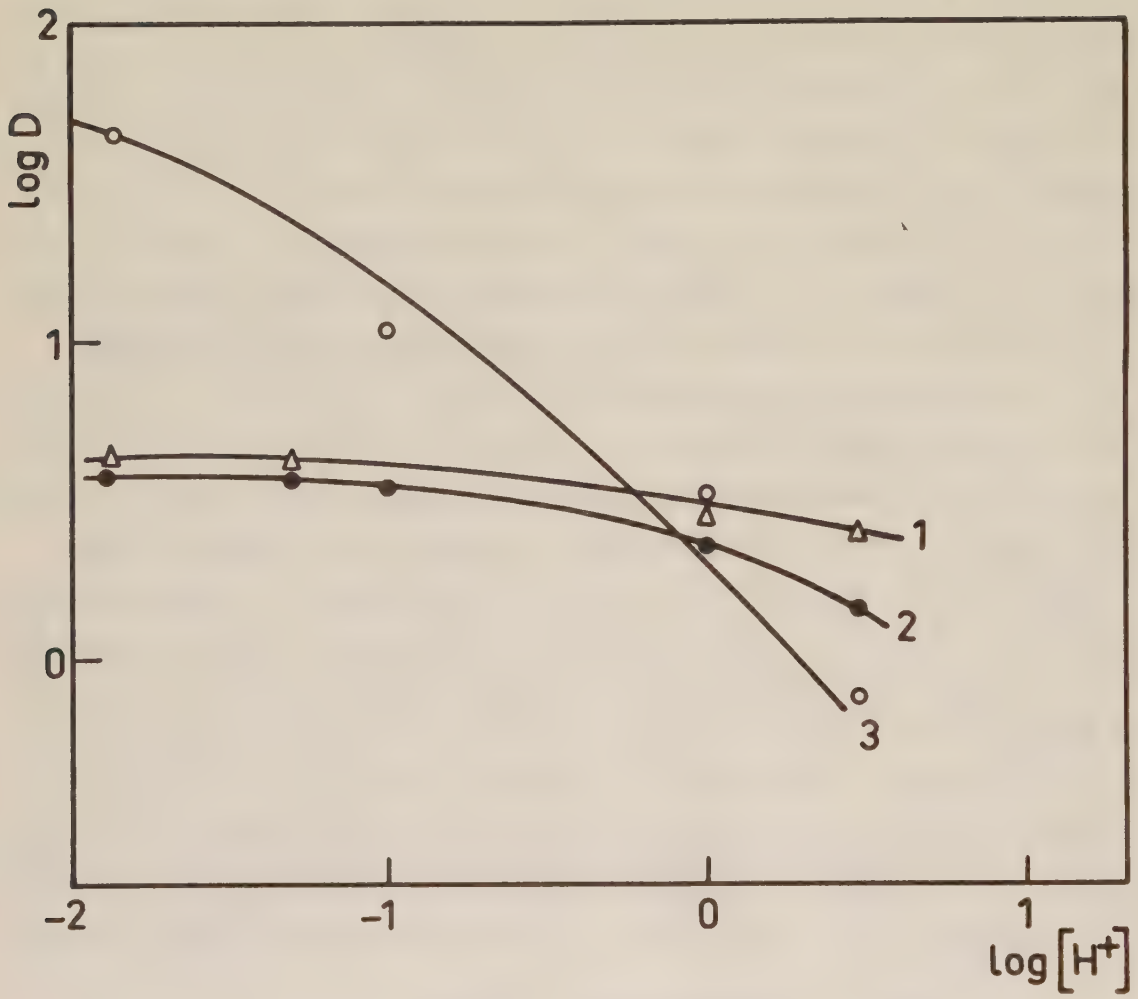


Figure 21 - Variation de log D avec $\log[H^+]$ pour le partage en retour de Tc(IV) obtenu par réduction de Tc(VII) par BH_4^- 0,13 M en présence de HCl. Les phases de retour étant $HClO_4$(2) et HCl(1).

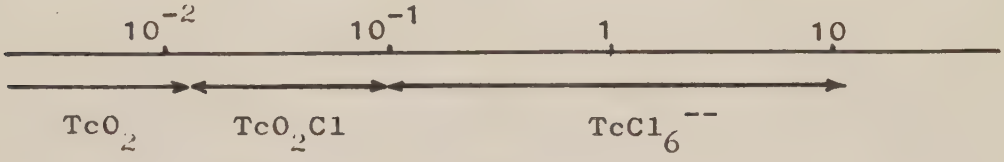
La courbe 3 correspond à l'extraction en retour de TcO_2 dans les mêmes conditions en milieu $HClO_4$.

driques de cet état d'oxydation peu réactifs comme on le sait et cela se vérifie bien ici.

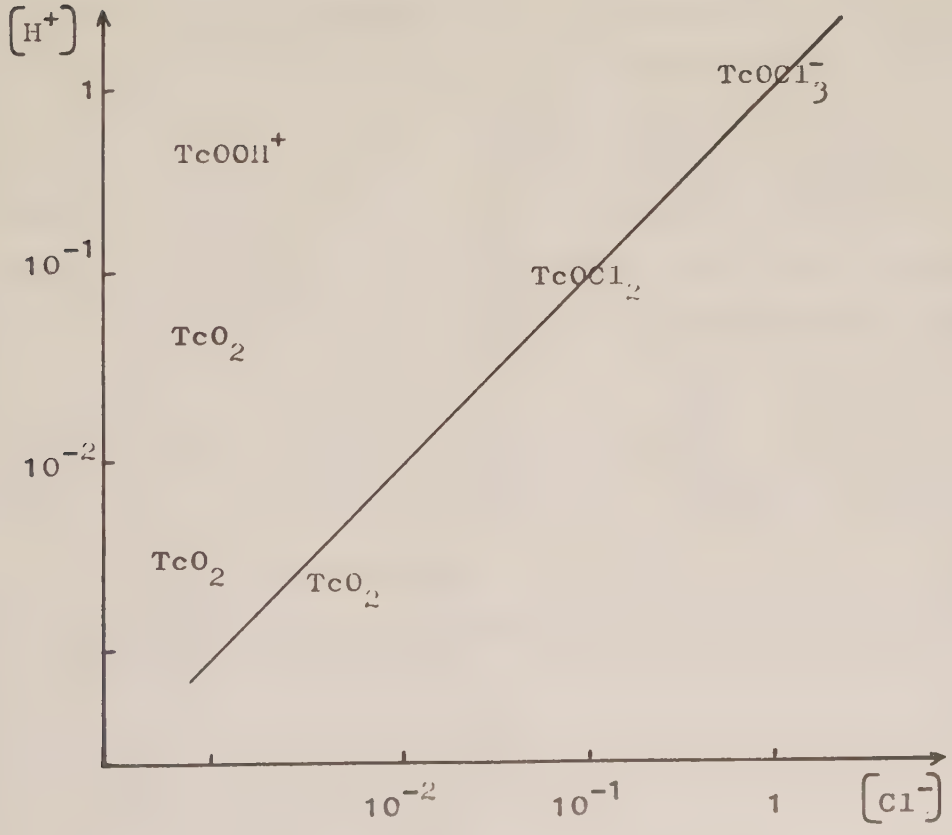
Il s'ensuit que le mode de préparation des solutions chlorhydriques de Tc(IV) a une profonde influence sur la nature des espèces qu'elles renferment.

Nous avons regroupé dans les schémas suivants les espèces qui pourraient exister lorsqu'on réduit Tc(VII) en milieu chlorhydrique ou chloro-perchlorique.

Réduction directe milieu HCl



Réduction milieu $HClO_4$ + HCl



Le domaine de l'ion hexachlorotechnétate : $TcCl_6^{--}$ s'étend des milieux acides très riches en ions Cl^- ($HCl \sim 12M$) jusqu'à $[HCl] = 1M$. En deça et jusque vers HCl $10^{-2}M$, il existe probablement un certain nombre de formes intermédiaires parmi lesquelles $TcOCl_2$ et $TcOCl_3^-$. Le complexe $TcOCl_2$ se forme à partir de TcO_2 lorsque la concentration de Cl^- atteint $10^{-2}M$. Cet ion se partage entre ces phases aqueuses acides et une phase organique. L'ion $TcOCl_3^-$ se forme à partir de $TcOCl_2$ lorsque la concentration en Cl^- est supérieure à $10^{-1}M$. L'inertie des complexes de Tc(IV) est élevée.

Chapitre IV

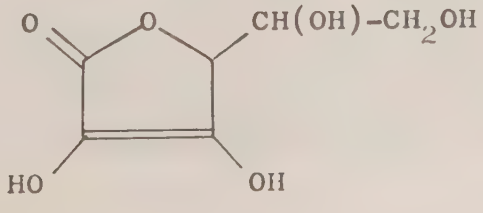
ETUDE DE LA FORMATION D'UN COMPLEXE DE ^{99m}Tc UTILISE EN SCINTIGRAPHIE

L'emploi de composés marqués par les radioéléments devient de plus en plus courant en médecine pour obtenir ou confirmer un diagnostic. La méthode consiste à introduire dans l'organisme du patient un composé radioactif se localisant sélectivement dans la région à examiner (système biologique, organe ou tumeur). Ce composé doit être choisi pour permettre une visualisation dans les meilleures conditions.

En 1965, HARPER [7] prépara un composé pour la scintigraphie des reins répondant à ces caractéristiques, en réduisant Tc(VII) par l'acide ascorbique en présence de Fe(III), méthode connue depuis les travaux de HOWARD et WEBER [35]. Le composé est désigné généralement sous le nom de "Complexe Tc-Fer-Acide ascorbique". De nombreux travaux sur son utilisation [40][43][44] ont été publiés à ce jour mais les essais d'analyse sont plus rares [45]. Il était donc intéressant d'entreprendre l'étude du comportement du technétium dans le milieu aqueux assez compliqué, utilisé pour préparer ce complexe.

Ce complexe est préparé en ajoutant le pertechnétate à une solution acide HCl 1M de fer trivalent ou divalent et d'acide ascorbique AAs en milieu acide.

AAs =



Le rapport $[AAs]/[Fe^{3+}]$ varie suivant les auteurs de 3 à 100. La solution est amenée à neutralité pour être injectée. Son analyse est réalisée à ce pH, généralement par chromatographie sur papier W3MM en utilisant comme éluant le méthanol à 85%. Dans ces conditions TcO_4^- migre (Rf = 0,55). Le reste de l'activité ne migrant pas, est considéré comme la fraction de technétium complexé.

La réduction à l'échelle pondérale du pertechnétate par l'acide ascorbique a été étudiée par différents auteurs. AL. KAYSSI [46] utilise la réduction du pertechnétate par cet acide pour préparer un complexe Tc-acide picolinique. Il suppose que la valence obtenue par cette réduction est (IV) ou (V). HOWARD [35] utilise l'acide ascorbique en présence de Fe(III) qui empêche, selon lui, la réduction au-dessous de la valence (V). Le Tc(V) est ensuite complexé par le thiocyanate. SALARIA [47] montre, quant à lui, que le technétium est réduit à la valence IV. Toutes ces expériences ont été réalisées en utilisant une méthode spectrophotométrique permettant de caractériser le technétium heptavalent, le technétium réduit et le complexe.

Nous allons d'abord étudier le comportement du technétium dans les milieux servant à la préparation du complexe par chromatographie et filtration sur gel de Séphadex. Puis nous entreprendrons l'étude du comportement du technétium lors de la réduction par l'acide ascorbique, seul et en présence de fer en mesurant le pourcentage de pertechnétate n'ayant pas réagi par extraction avec le chlorure de tétraphénylarsonium.

I. INDICATIONS SUR LE COMPLEXE OBTENUES PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER ET FILTRATION SUR GEL DE SEPHADEX.

I.1. Préparation du complexe.

On prépare une solution de pertechnétate dans l'acide chlorhydrique 0,15N contenant de l'acide ascorbique 0,57N et du fer trivalent 0,017N (le rapport $[AAs]/[Fe^{3+}]$ est égal à 32). La solution est neutralisée par NaOH 0,2N. Vers pH5, il y a formation d'une coloration violette qui s'intensifie puis disparaît si l'on élève le pH au-dessus de 9. La coloration violette est caractéristique de l'ascorbate de fer.

I.2. Identification des différents états du technétium.

La chromatographie sur papier a été réalisée sur papier Whatman n° 1 avec un éluant de composition : acétonitrile (80 volumes) - eau (15 volumes) - acétone (5 volumes) - acide acétique (1 volume). Ce solvant permet d'observer la migration de l'acide ascorbique (Rf 0,1 à 0,3) [48] . Dans ces conditions, le pertechnétate migre avec un Rf 0,9 tandis que le reste de l'activité du technétium ne migre pas.

Nous avons utilisé ce système chromatographique en même temps que la filtration sur gel de Séphadex G-25 élué par une solution de NaCl 0,15N. Etant donné les caractéristiques du Séphadex, on peut dire que la première fraction de technétium éluée (fraction 1) correspond à un composé de poids moléculaire élevé. La seconde (fraction 2) renferme TcO_4^-. Enfin ce qui reste fixé sur la colonne (fraction 3) n'a pas été identifié mais pourrait correspondre à du technétium réduit non complexé [44].

L'utilisation simultanée de ces deux méthodes permet de vérifier que le pourcentage de Tc(VII) restant dans la solution est identique. Malgré le peu de reproductibilité des résultats, on note une répartion moyenne du tiers de l'activité dans chacune des 3 fractions obtenues sur Séphadex.

L'évolution du complexe préparé dans les conditions décrites précédemment est lente comme le montre le tableau de la page 72.

On note que le pourcentage de Tc(VII) varie peu au cours du temps tandis que l'activité de la première fraction obtenue sur Séphadex continue à croître au dépend de celle fixée sur colonne. La coloration violette de la solution est persistante au moins 7 heures mais elle a disparu 23 heures après l'expérience.

En utilisant du fer marqué avec ^{59}Fe, nous avons noté que le fer reste à la base sur les chromatographies mais qu'il se trouve dans la première fraction éluée sur Séphadex. Quant à l'acide ascorbique, la révélation par $TiCl_3$ ou la mesure de sa concentration par spectrophotométrie d'absorption à 260 nm permet de dire qu'il est également en partie dans la première fraction éluée.

Temps	Tc(VII)		Complexe		Tc réduit fixé sur Séphadex
	Séphadex fraction 2	Chromatographie Rf 0,9	Séphadex fraction 1	Chromatographie Rf 0	Séphadex fraction 3
0	21	19	46	81	33
1 h	21	20	54	80	25
3 h	20	19	58	81	22
5 h	20	18	62	82	18
7 h	20	18	66	82	14

Tableau : Pourcentages des différentes fractions de technétium dans le complexe "Tc-Fer-Acide ascorbique" mesurés par chromatographie sur papier et filtration sur gel de Séphadex.

La dialyse du complexe a montré que le technétium migre à travers la membranne tandis que le fer (mesuré par ^{59}Fe) ne dialyse pas.

Une étude simultanée du complexe sur résine cationique Dowex 50, sur résine anionique Dowex 1 et sur Séphadex, en utilisant l'isotope ^{59}Fe, a donné les résultats suivants :

	DOWEX 50	DOWEX 1		SEPHADEX	
^{99m}Tc	100% élution	100% fixation	fraction 1 53%	fraction 2 29%	fraction 3 18%
^{59}Fe	100% fixation	28% élution 72% fixation	fraction 1 100%	—	—

Ces premiers résultats montrent qu'environ 70 pour cent du technétium est réduit. Ce technétium réduit semble peu lié au fer comme l'indiquent leur comportements différents sur résine et la dialyse. Cependant par élution du complexe sur Séphadex on note la migration avec l'ascorbate de fer d'une partie du technétium réduit. Nous avons donc, devant la complexité de l'analyse, repris l'étude du comportement du technétium en mesurant, en fonction des différents paramètres, le pourcentage de Tc(VII) qui n'a pas réagi, par extraction avec le chlorure de tétraphénylarsonium.

II. ETUDE PAR EXTRACTION PAR SOLVANT DES CONDITIONS DE FORMATION DU COMPLEXE.

Nous venons d'obtenir quelques indications sur la possibilité de liaisons entre le technétium et l'acide ascorbique dans le complexe étudié. Cependant pour mieux comprendre le comportement du technétium, nous avons entrepris l'étude systématique de sa réduction en fonction de divers paramètres : concentration des réactifs et évolution d'abord lors de la réduction de Tc(VII) par l'acide ascorbique seul puis en présence de fer.

Cependant avant d'effectuer les expériences avec le technétium, nous avons étudié la stabilité dans le temps et dans différents milieux de l'acide ascorbique. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet d'une solution HCl 0,1M d'acide ascorbique présente un maximum à 243 nm. L'acide ascorbique dans l'eau absorbe à 264 nm. Nous avons observé que les solutions suivent la loi de Beer dans le domaine de concentration 2.10^{-5} à 10^{-4} M aux maximums d'absorption. Le coefficient d'extinction molaire est égal à environ 10^4. De cette étude, il ressort que les solutions 10^{-2}M sont stables pendant 24 heures dans les milieux suivants : eau - HCl 0,2M, 1,0M, 2,0M - NaCl 0,15 M, 1,0M à pH7. L'acide ascorbique en faible concentration $8,10^{-5}$M ne s'oxyde pas en milieu acide (HCl 0,2M, 1,0M, 2,0M). Dans NaCl 1M, après 24 heures il y a 25 pour cent d'oxydation et dans NaCl 0,15M 55 pour cent. Le produit d'oxydation étant l'acide déhydroascorbique.

Nous avons également vérifié que l'acide ascorbique et le tétraphénylarsonium sont sans action l'un sur l'autre. Pour cela on a procédé à deux séries d'expériences.

Des solutions chloroformiques de TPA 10^{-2}M sont mises en présence de solutions aqueuses d'acide ascorbique 0,8M en milieu HCl 1M et NaCl 1M à pH7. Les phases sont agitées ensemble 5 minutes puis la phase organique est séparée et mise en présence de phases aqueuses de Tc(VII) en milieu HCl 1M et NaCl 1M à pH7. Les valeurs de D obtenues ne varient pas par rapport à l'extraction de Tc(VII) par des solutions de TPA de concentrations connues. C'est donc qu'il n'y a pas eu consommation de TPA par l'acide ascorbique.

Une solution d'acide ascorbique marqué au ^{14}C 2,5 x 10^{-5}M est agitée avec des phases organiques TPA 10^{-4} et 10^{-2}M. Le coefficient de partage de l'acide ascorbique ($D = 8.10^{-4}$ avec TPA 10^{-4}M et $D = 6 \times 10^{-3}$ avec TPA 10^{-2}M) est très faible et on en déduit qu'il n'y a pas de réaction entre l'acide ascorbique et le tétraphénylarsonium.

II.1. Réduction de Tc(VII) par l'acide ascorbique en milieu HCl 1M et en fonction du pH.

Des solutions chlorhydriques 1M de TcO_4^- contenant de l'acide ascorbique à différentes concentrations sont agitées avec des phases organiques TPA 10^{-2}M. Plus de 99 pour cent du Tc(VII) présent dans la phase aqueuse est extrait. Les résultats obtenus (figure 22) montrent que Tc(VII) commence à être réduit lorsque la concentration en acide ascorbique est supérieure à 10^{-2}M. La pente $\partial \log D / \left[\partial \log AAs\right]$ est de l'ordre de -1 lorsque la concentration en acide ascorbique varie de 10^{-2} à 1M. L'évolution d'une solution réduite par l'acide ascorbique $2{,}8.10^{-2}$M montre que la réduction croît pendant environ 1 heure pour diminuer ensuite :

Temps	5 min	20 min	40 min	1 heure	3 heures	5 heures
Pourcentage de Tc réduit	1,6	3,70	4,2	4,1	3,0	1,5

Si on neutralise une solution de Tc(VII) réduite par de l'acide ascorbique 0,85M dans HCl 1M pour différents pH, on obtient les résultats suivants, quant au pourcentage de technétium réduit (extraction de Tc(VII) par TPA 10^{-2}M).

pH	0	1	2,15	2,90	3,80	4,90	5,75	6,75	7,40	9,30
Pourcentage de Tc réduit	15,2	15,4	13,5	16,8	17,7	21,0	18,8	14,5	9,9	8,2

On note la faible augmentation de la réduction jusqu'à pH5 puis la diminution de celle-ci.

Les résultats de l'extraction par TPA 10^{-2}M à pH3 de Tc(VII) non réduit pour différentes concentrations d'acide ascorbique donnent les résultats identiques à ceux obtenus dans HCl 1M. En particulier la pente $\partial \log D / \partial \log \left[AAs\right] \sim -1$ dans le domaine de concentration en acide ascorbique 10^{-2} à 1M.

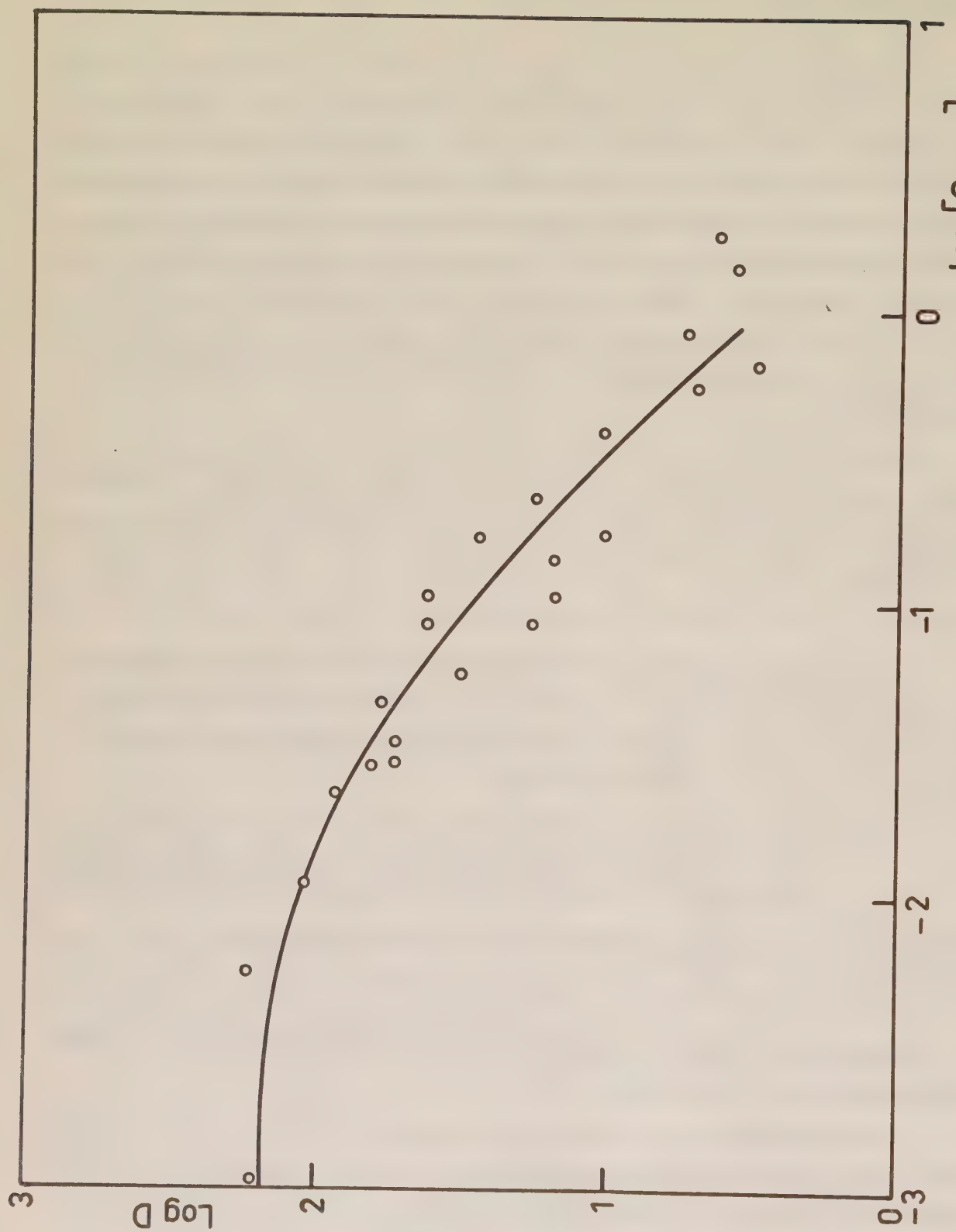


Figure 22 - Variation de log D avec log $[C_{AAS}]$ pour le partage de Tc(VII) avec TPA 10^{-2}M à partir de solutions aqueuses HCl 1M.

II.2. Réduction de Tc(VII) par l'acide ascorbique à pH7.

Pour différentes concentrations en acide ascorbique, on a mesuré le coefficient d'extraction de Tc(VII) pour des phases organiques TPA 10^{-3}M en fonction du temps (figure 23). Pour des concentrations en acide ascorbique assez élevées (0,85M) 25 pour cent du technétium est réduit. Ce pourcentage diminue en fonction du temps, cela correspond à l'oxydation lente de l'acide ascorbique à pH7 (NaCl 1M) comme nous l'avons vu.

Il a semblé intéressant de voir si l'extraction de Tc(VII) par le TPA se faisait toujours mole à mole. Les résultats obtenus (figure 24) montrent qu'il se passe des phénomènes complexes pour des concentrations en TPA supérieurs à 2.10^{-4} M. On ne peut vraiment étudier le système qu'en effectuant des extractions avec des solutions de TPA 10^{-5} et 10^{-4}M. Les courbes $\log D = f\left[\log\left[AAs\right]\right]$ obtenues à partir des précédentes sont représentées figure 25.

Ces expériences montrent que l'acide ascorbique réduit faiblement le pertechnétate. En effet en milieu acide le pourcentage de Tc(IV) obtenu ne dépasse pas 20 pour cent de l'activité de la solution lorsque la concentration de l'acide ascorbique est supérieure à 1M. De même à pH7, il y a 25 pour cent de technétium réduit pour une concentration en acide ascorbique 0,8M.

Les expériences complémentaires de chromatographie sur papier en milieu perchlorique montrent qu'une partie du technétium réduit par BH_4^- , en présence d'acide ascorbique, migre avec le même Rf que celui-ci ce qui nous laisse supposer que le technétium réduit est légèrement complexé par l'acide ascorbique. Les résultats, regroupés dans le tableau de la page 81, ont été obtenus par chromatographie sur papier W3MM avec comme solvant $HClO_4/NaClO_4$ 0,2M aux pH 0,90-1,80- et 2,50.

II.3. Réduction de Tc(VII) par le fer divalent.

Le fer divalent a été préparé par dissolution de fer métallique dans l'acide chlorhydrique 12M. Après dissolution complète, la solution est amenée à HCl 1M. Les ions Fe^{2+} sont dosés par une solution titrée de permanganate. On a vérifié que la solution est stable au moins 4 jours.

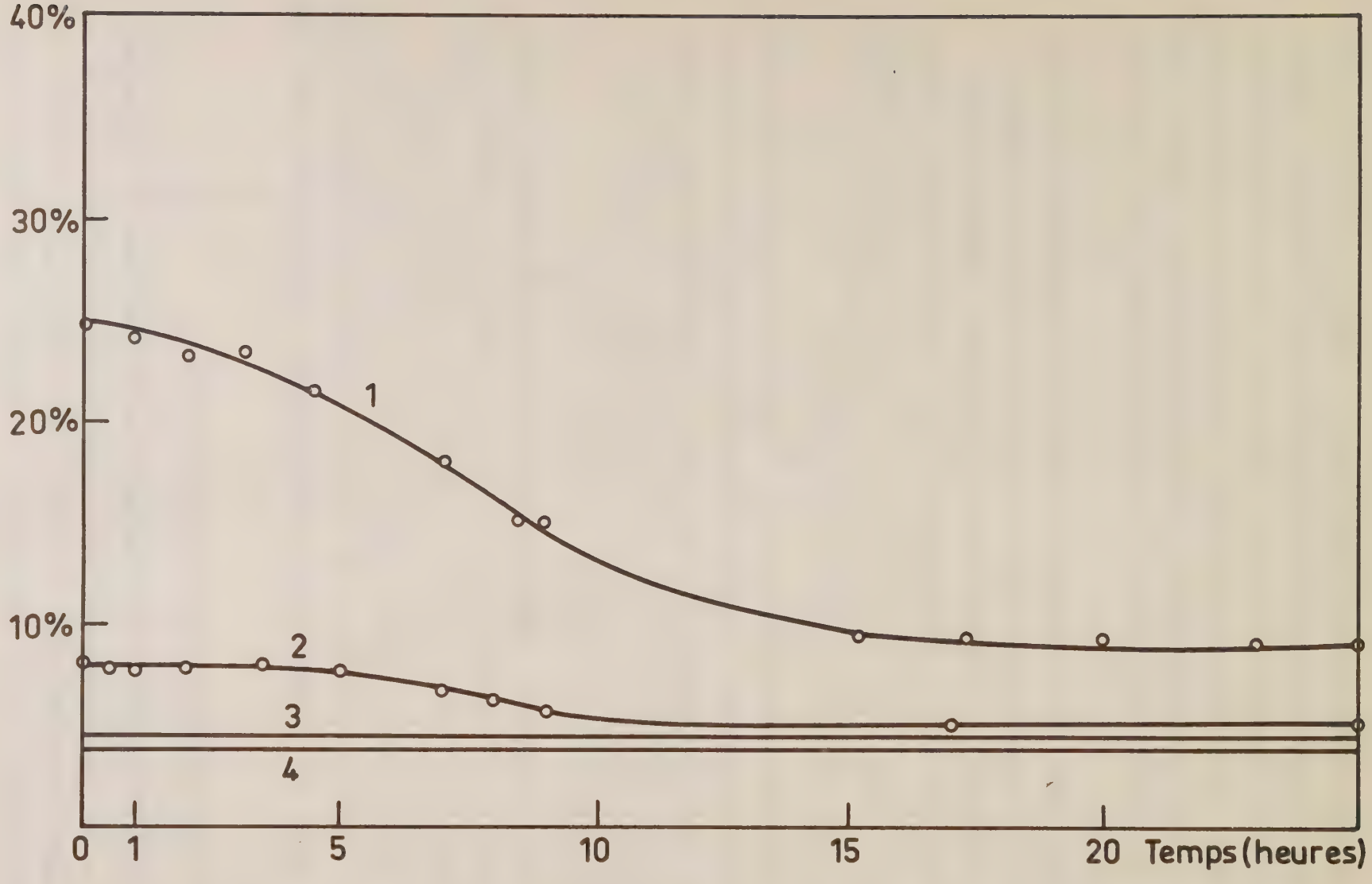


Figure 23 - Pourcentages de Tc(VII) dans les solutions de TcO_4^- réduites par l'acide ascorbique 0,86 M(1), 0,23 M(2), 0,043 M(3), 0,03 M(4) dans HCl 1M et ramenées à pH7 et mesurées par extraction de TcO_4^- par TPA 10^{-3} M.

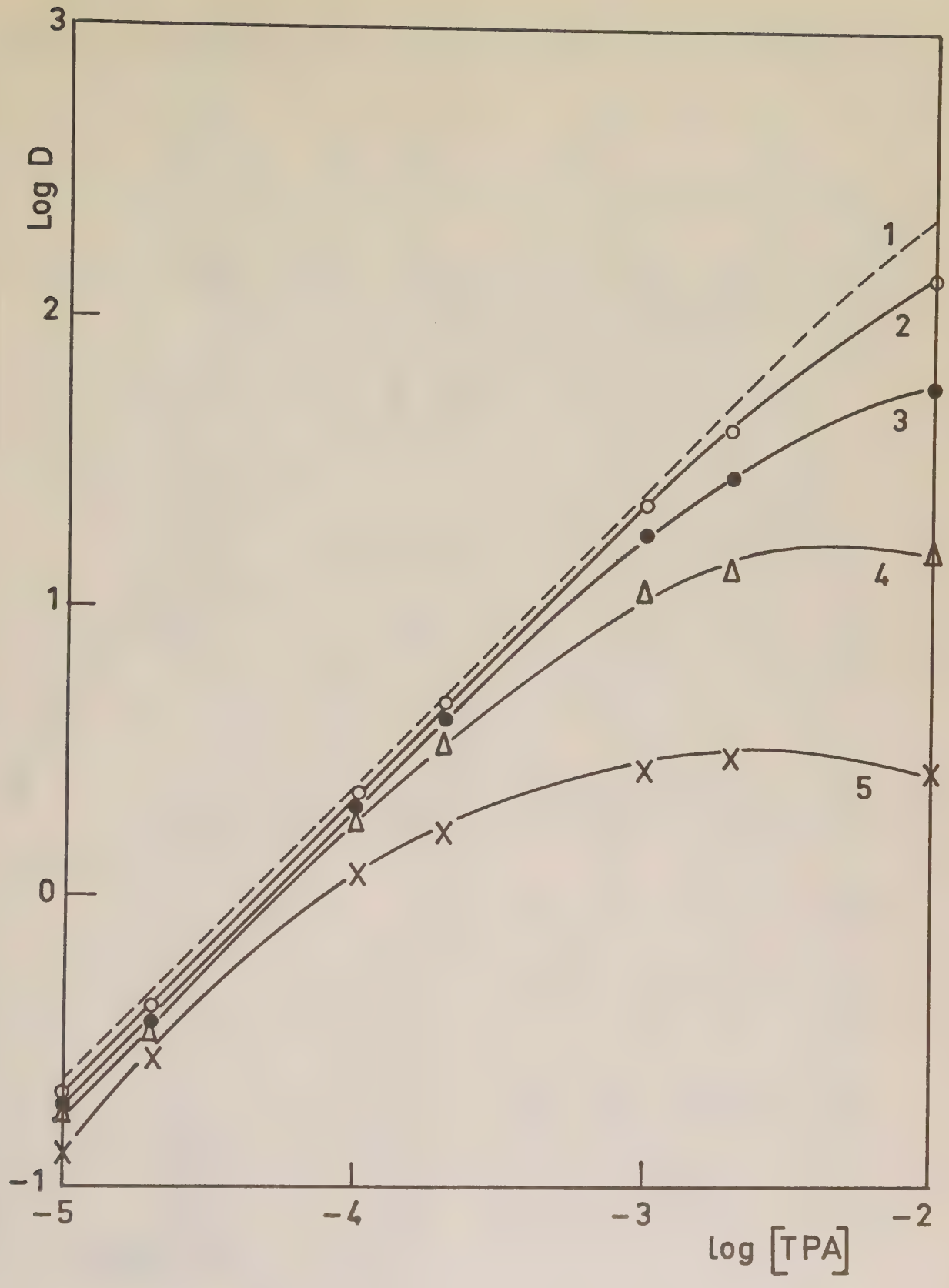


Figure 24 - Variation de log D avec log TPA pour le partage de TcO_4^- à partir de solutions HCl 1M de Tc(VII) réduites par [AAs] 0M(1), 2,8 x 10^{-3}M(2), 4,2 x 10^{-2}M(3), 2,3 x 10^{-1}M(4), 8,5 x 10^{-1}M(5) et ramenées à pH7.

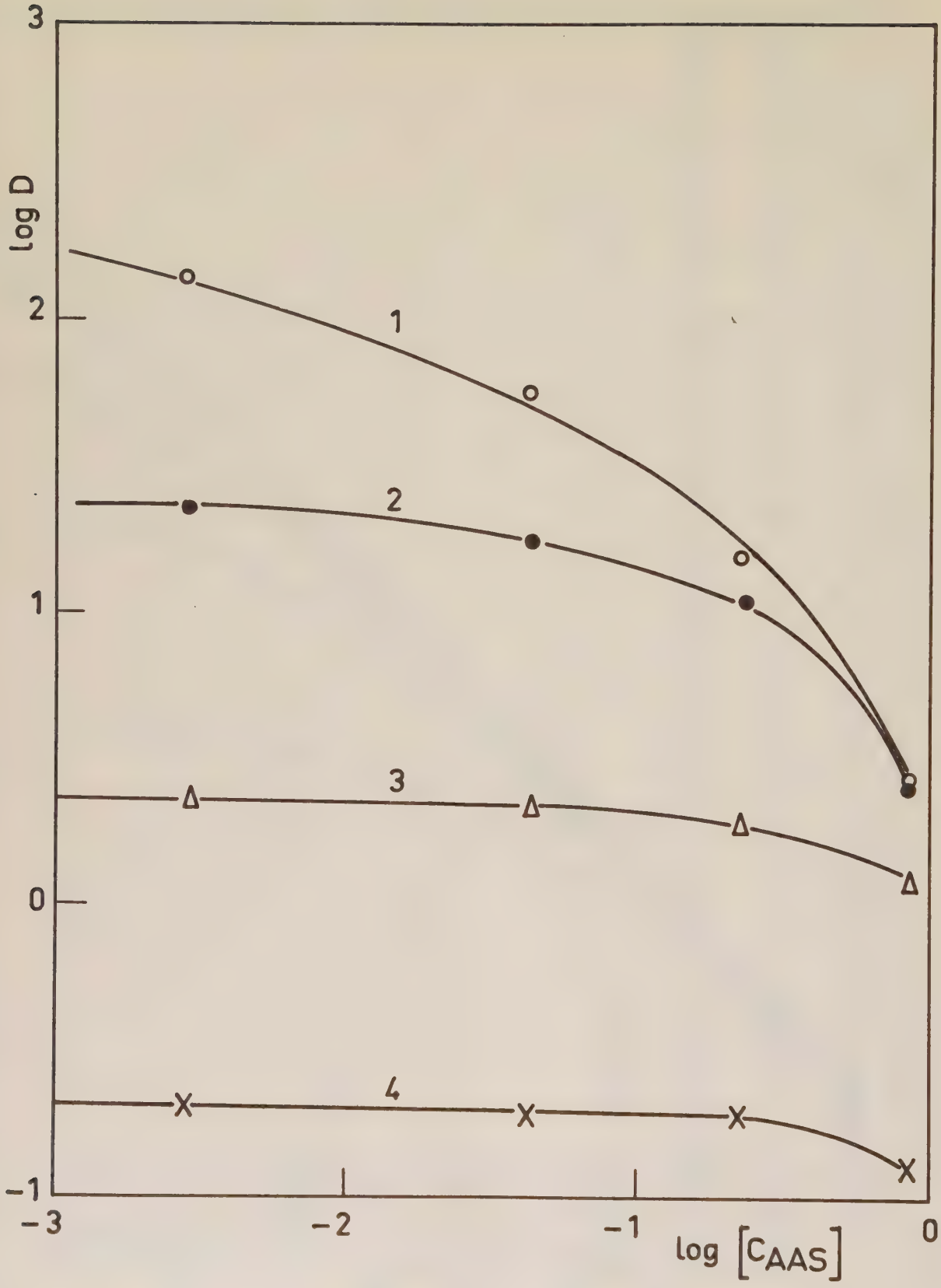


Figure 25 - Variations de log D avec $\log[C_{AAs}]$ obtenues à partir des courbes de la figure 24.
Courbe 1 - $[TPA]\,10^{-2}$M, 2 - 10^{-3}M, 3 - 10^{-4}M, 4 - 10^{-5}M.

pH	Rf de l'acide ascorbique déterminés aux U.V.	$Tc(VII)+BH_4^-$ 0,26M à pH9,5 puis acidification	$Tc(VII)+BH_4$ 0,26M) pH 9,5 puis acidification. L'acide ascorbique 0,057M est ajouté en milieu acide	$Tc(VII)+BH_4$ 0,26M + acide ascorbique 0,057 à pH9,5 puis acidification
0,90	Rf > 0,84	Rf_{TcO_2} = 0 (17%) $Rf_{TcO_4^-}$ = 0,75 (72%) + traînées	Rf_{TcO_2} = 0 (20%) $Rf_{TcO_4^-}$ = 0,75 (60%) Rf_{Tc-AAs} > 0,85 (10%)	Rf_{TcO_2} = 0 (7%) $Rf_{TcO_4^-}$ = 0,75 (76%) Rf_{Tc-AAs} > 0,85 (12,5%)
1,80	Rf > 0,81	Rf_{TcO_2} = 0 (19%) $Rf_{TcO_4^-}$ = 0,75 (76%) + traînées	Rf_{TcO_2} = 0 (28%) $Rf_{TcO_4^-}$ = 0,75 (47%) Rf_{Tc-AAs} > 0,85 (10%)	Rf_{TcO_2} = 0 (13%) $Rf_{TcO_4^-}$ = 0,75 (65%) Rf_{Tc-AAs} > 0,85 (11%)
2,50	tache étalée de Rf 0,53 → Rf 1	Rf_{TcO_2} = 0 (35%) $Rf_{TcO_4^-}$ = 0,75 (65%)	Rf_{TcO_2} = 0 (32%) $Rf_{TcO_4^-}$ = 0,75 (32%) Rf_{Tc-AAs} > 0,85 (10%)	Rf_{TcO_2} = 0 (22%) Rf_{TcO_4} = 0,75 (60%) Rf_{Tc-AAs} > 0,85 (13%)

L'action de Fe(II) seul sur le pertechnétate a été étudiée. En milieu HCl 1M, la réduction de Tc(VII) par Fe^{2+} 10^{-3}M est pratiquement nulle. Nous avons vérifié que jusqu'à pH2, Fe^{2+} seul est sans action sur le pertechnétate.

II.4. Comportement du technétium en présence de fer et d'acide ascorbique.

On examinera tout d'abord l'action de l'acide ascorbique et du fer dans HCl 1M puis en fonction du pH et enfin à pH7.

II.4.1 - Influence de l'acide ascorbique et du fer en milieu HCl 1M.

L'extraction de Tc(VII) par TPA 10^{-2}M d'une solution HCl 1M contenant l'acide ascorbique 2,8 x 10^{-2}M et Fe^{2+} 7,8 x 10^{-4}M conduit aux résultats suivants :

Temps	5 min	20 min	40 min	1 heure	4 heures	6 heures
Pourcentage de Tc réduit	1,3%	4,4	7,5	10,2	31,0	35,4

On note que la réduction de Tc(VII) est lente et faible mais qu'elle est supérieure à la réduction par l'acide ascorbique seul dans le même milieu.

II.4.2 - Etude en fonction du pH.

Lorsqu'on ajoute du pertechnétate à une solution d'ascorbate de fer à différents pH il n'y a aucune réaction même à pH7 (figure 26). Par contre la neutralisation de la même solution d'ascorbate de fer à laquelle on a ajouté le pertechnétate à pH0 conduit à une réduction importante de Tc(VII) en fonction du pH (figure 26). L'acidification ultérieure de la solution à pH7 ne conduit pas aux 100 pour cent de pertechnétate initial (figure 26).

II.4.3 - Comportement du technétium à pH7.

Le pertechnétate présent est extrait par TPA 10^{-5} à 10^{-3}M afin de rester dans le domaine où l'extraction de Tc(VII) en présence d'acide ascorbique se fait mole à mole comme on l'a vu au paragraphe II.1.

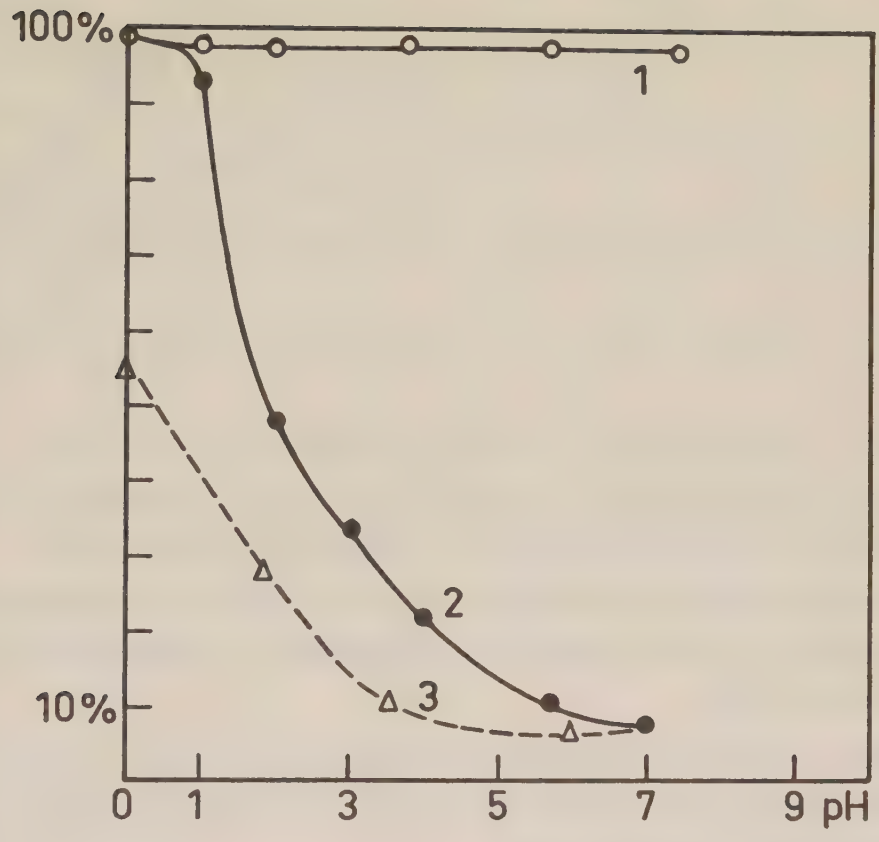


Figure 26 - Pourcentages de Tc(VII) mesurés par extraction de TcO_4^- par TPA 10^{-3}M lors de la préparation du "complexe Tc-Fer-acide ascorbique".

Courbe 1 - TcO_4^- est ajouté aux différents pH

2 - TcO_4^- est ajouté à pH0

3 - réacidification du complexe.

Les extractions en fonction de la concentration en TPA ont été effectuées pour les concentrations suivantes en acide ascorbique et en fer :

[Ac.ascorbique]	10^{-4}M	10^{-3}	$2,2x10^{-3}$	$2,8x10^{-3}$	10^{-2}	10^{-1}	$8,5x10^{-1}$
Fe^{2+}	10^{-4}M	-	-	10^{-4}	-	10^{-4}	10^{-4}
Fe^{2+}	-	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	-	10^{-3}	10^{-3}
Fe^{2+}	-	-	-	-	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
Fe^{2+}	-	-	-	-	-	-	10^{-1}

Les résultats sont regroupés sur les figures 27, 28 et 29. On remarque que, lorsque la concentration en ascorbate de fer augmente, les extractions deviennent indépendantes de la concentration en TPA.

L'étude de la variation de ces courbes en fonction du temps montre qu'elles sont peu modifiées néanmoins la réduction de Tc(VII) continue (figure 30).

Pour une concentration déterminée en acide ascorbique et pour des concentrations de TPA 10^{-4} et 10^{-5}M, nous avons tracé les courbes log D = f log $[Fe^{2+}]$ (figure 31).

Des expériences ont également été réalisées avec de l'ascorbate de fer pur sans excès d'acide ascorbique. Les résultats (figure 32) montrent la disparition du pertechnétate en fonction de l'augmentation de la concentration de l'ascorbate de fer. Nous avons tracé sur la figure 33 les courbes log D = f[log AAs-Fe] obtenues à partir des courbes précédentes.

II.5. Interprétation des résultats.

Il est certain que le technétium est réduit à pH7 car l'acidification du complexe ne conduit pas à 100 pour cent de pertechnétate.

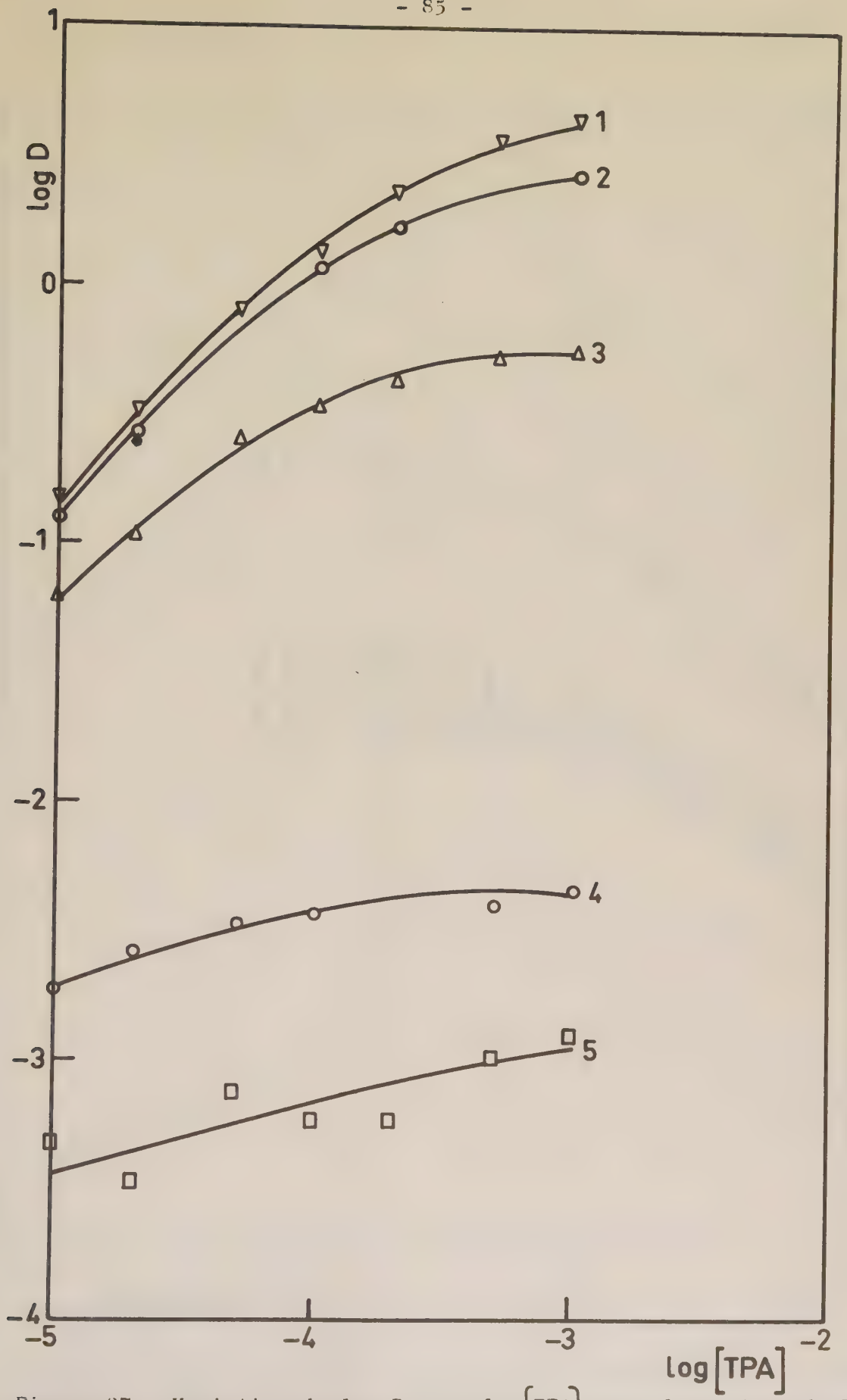


Figure 27 - Variation de log D avec log [TPA] pour le partage de TcO_4^- à pH7 en présence d'AAs 0,85M et de Fe^{2+}(1) 10^{-4}M(2) 0M(3) 10^{-3}M(4) 10^{-2}M(5) 10^{-1}M.

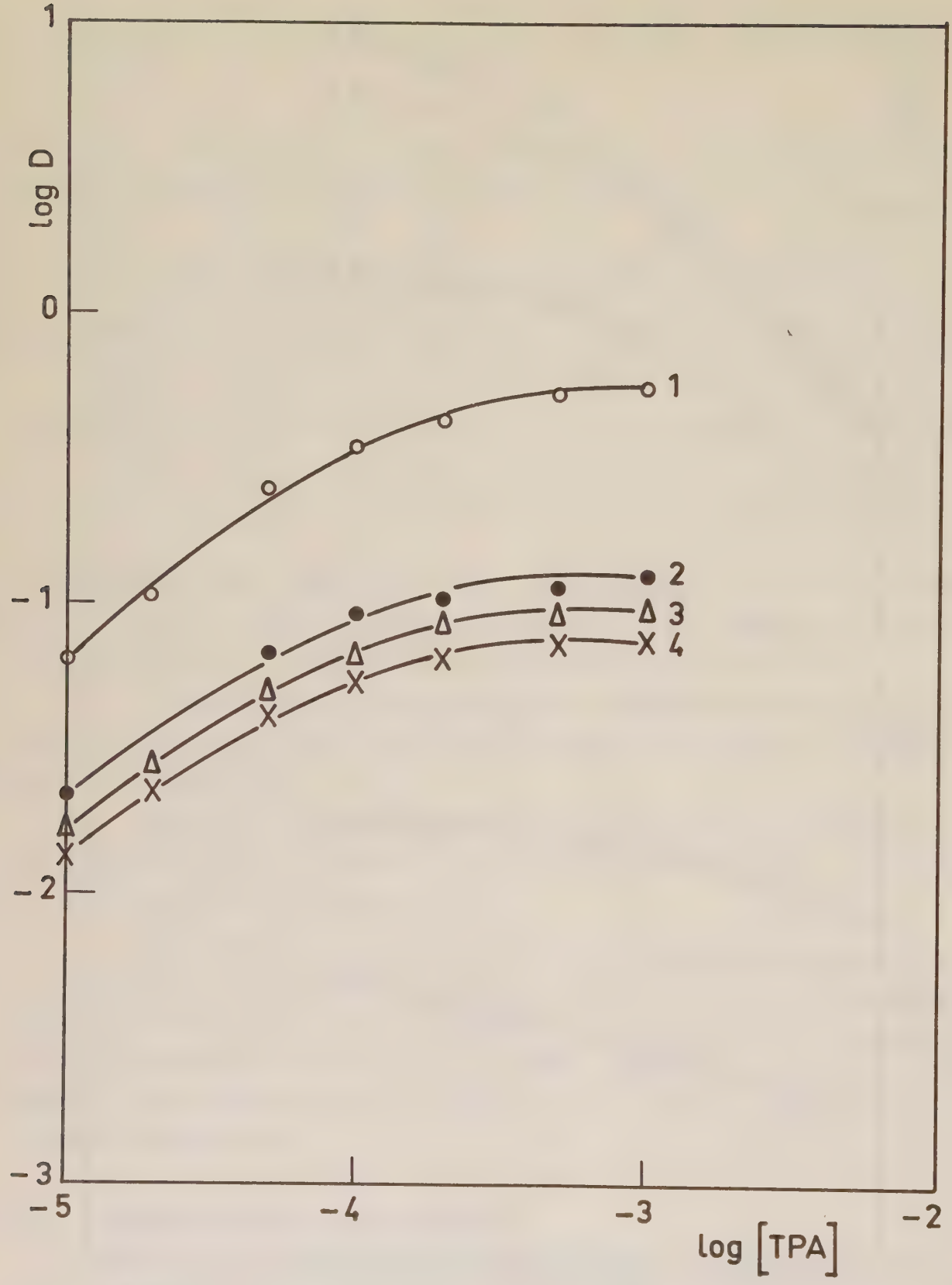


Figure 28 - Variation de log D avec log[TPA] pour le partage de TcO_4^- à pH7 en présence de Fe^{2+} 10^{-3}M et d'AAs (1) 0,85M (2) 0,10M (3) 0,001M (4) 0,002M.

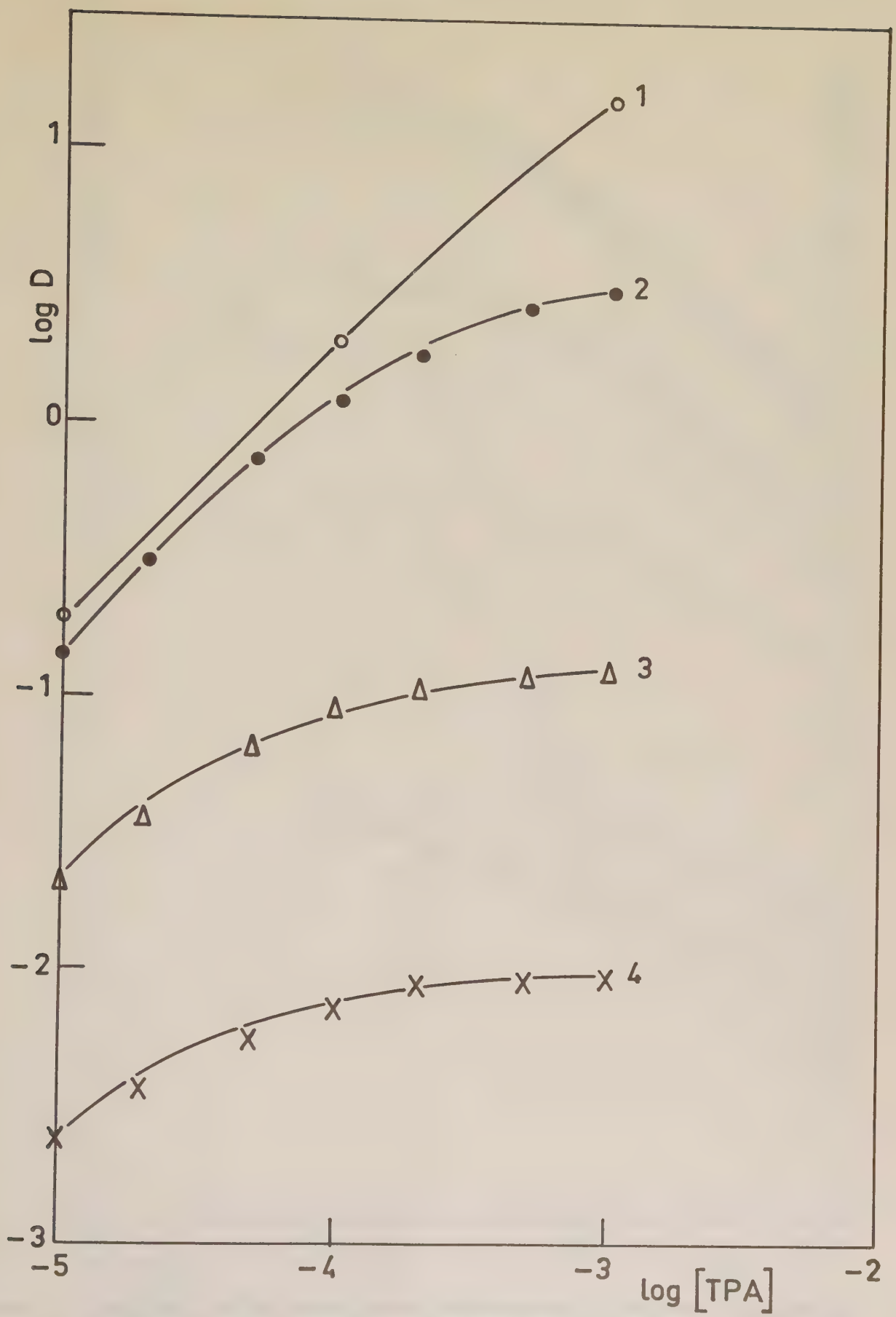


Figure 29 - Variation de log D avec log[TPA] pour le partage de TcO_4^- à pH7 en présence d'AAs 0,1M et de Fe^{2+} (1) 0M (2) 10^{-4}M (3) 10^{-3}M (4) 10^{-2}M.

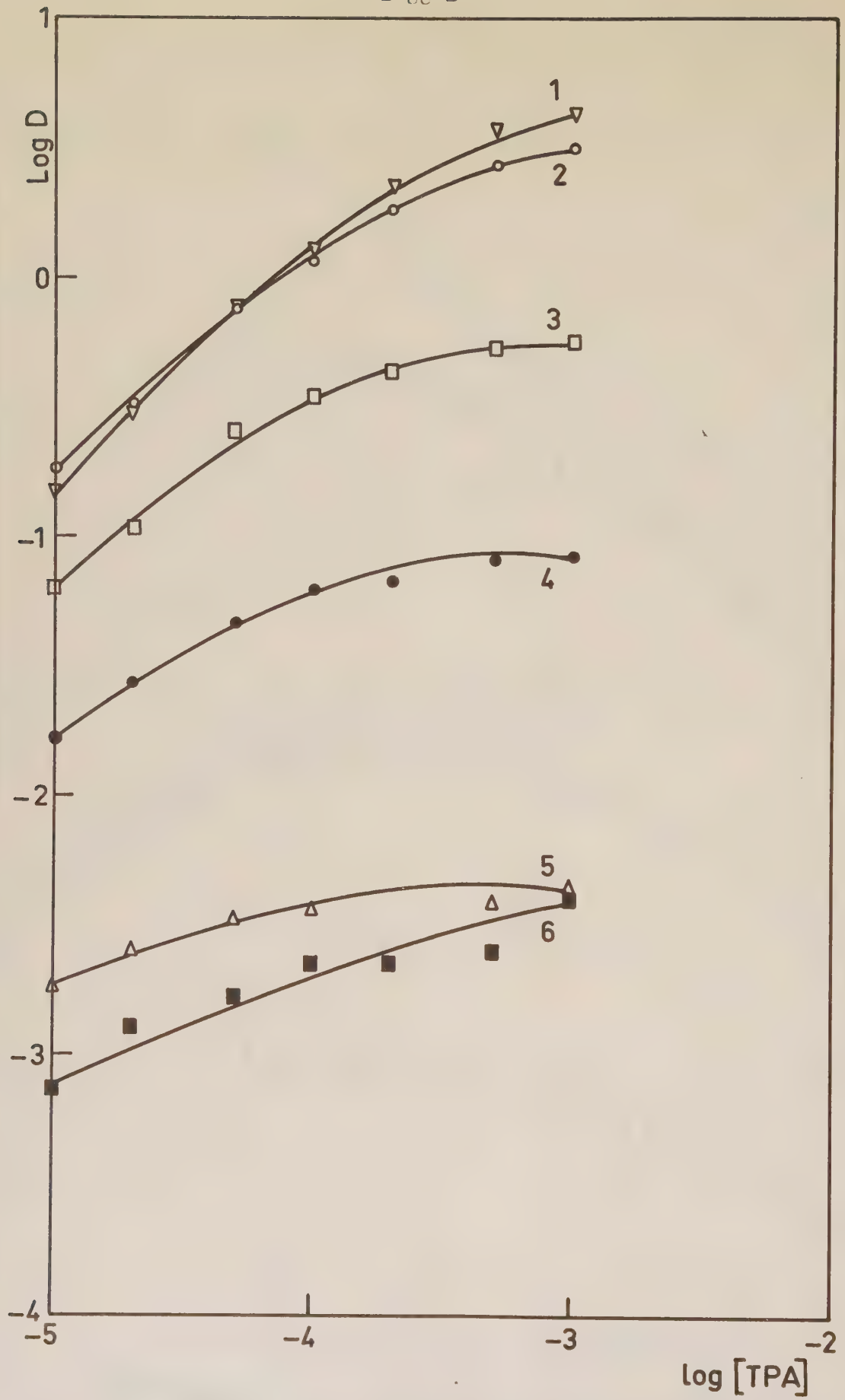


Figure 30 - Variation des courbes de la figure 27 en fonction du temps
AAs = 0,85M Fe^{2+} 10^{-4}M temps (1) temps 16 h après (2)
10^{-3}M (3) (4)
10^{-2}M (5) (6)

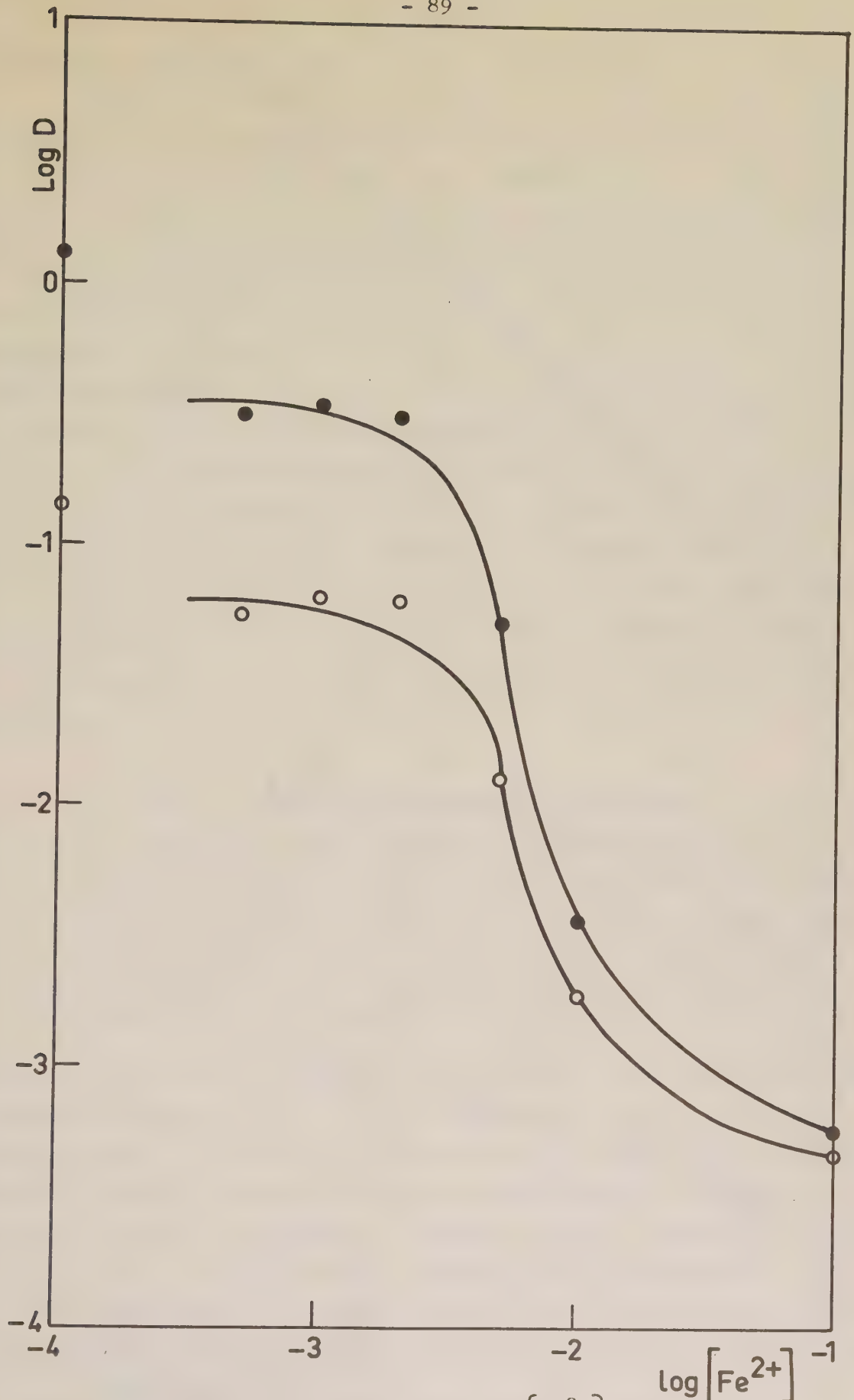


Figure 31 - Variation de log D avec $\log[Fe^{2+}]$ pour le partage TcO_4^- à pH7 en présence d'AAs 0,85M - ● TPA 10^{-4}M
○ TPA 10^{-5}M

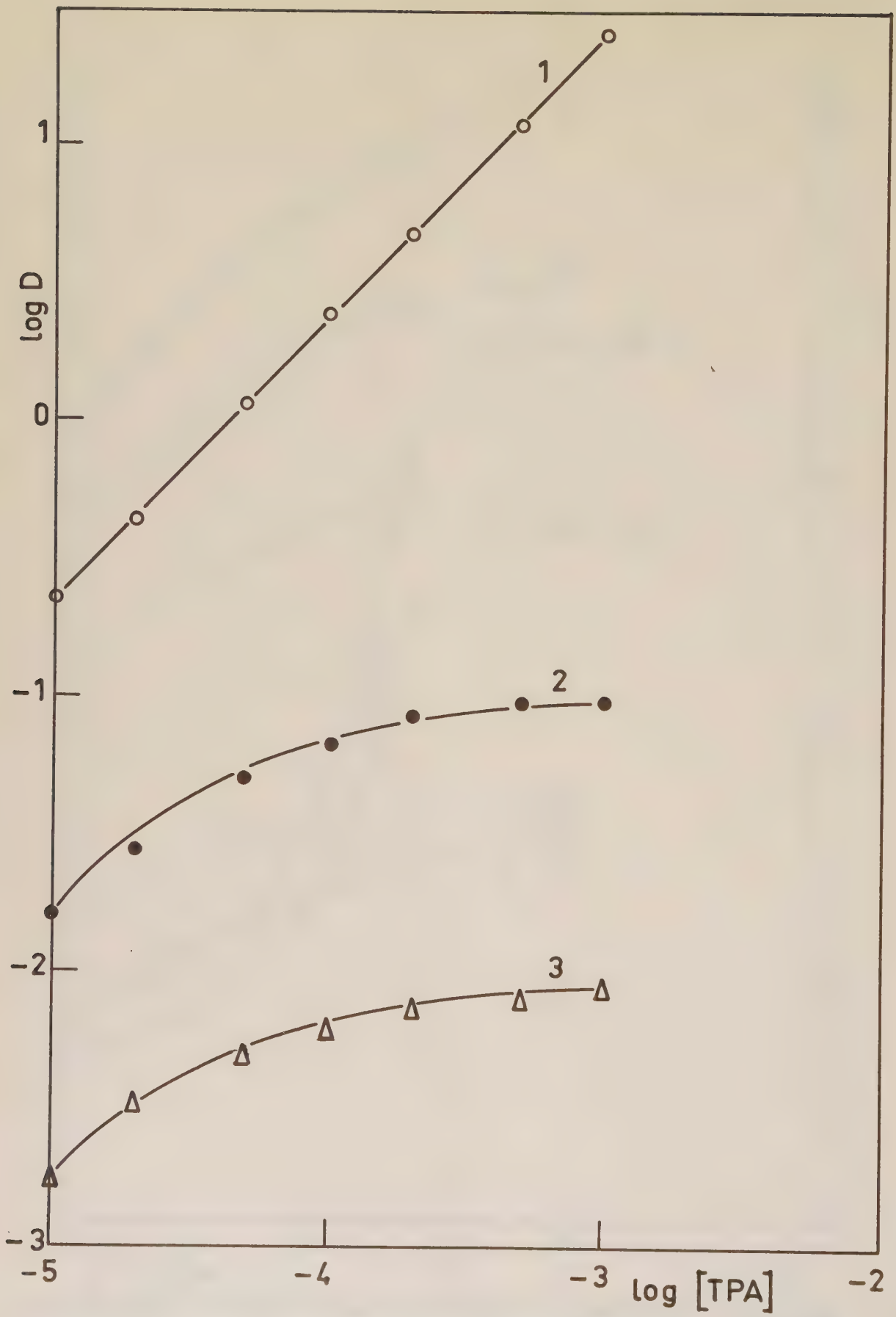


Figure 32 - Variation de log D avec log[TPA] pour le partage de TcO_4^- présent dans une solution d'ascorbate de fer puis de concentration (1) 10^{-4}M (2) 10^{-3}M (3) 10^{-2}M.

Les résultats obtenus en faisant varier les concentrations respectives d'acide ascorbique et de fer peuvent se répartir en deux séries. La première correspond à une concentration en acide ascorbique constant et à une concentration en fer variable (figures 27 et 29). Pour la 2ème série c'est l'inverse (figure 28). Ce n'est que pour les expériences ayant conduit aux résultats de la première série que la quantité d'ascorbate de fer est variable et on note en fonction de sa concentration la diminution de Tc(VII). Pour les autres, l'excès d'acide ascorbique ne conduit pas à une augmentation d'ascorbate de fer puisque celui-ci est déjà rapidement formé pour une faible concentration en acide ascorbique et on note, dans ces conditions, peu de variation de la quantité de Tc(VII). On peut donc conclure que c'est l'ascorbate de fer qui influence la réduction de Tc(VII). Les expériences de réduction par l'ascorbate de fer pratiquement pur vont dans ce sens. Les résultats obtenus figure 33 comparés à ceux de la figure 31 montrent que la variation de la réduction de Tc(VII) est liée à la variation de la concentration du fer présent dans l'ascorbate de fer.

L'étude du complexe "Tc-Fer-Acide ascorbique" a montré que l'acide ascorbique seul réduit faiblement le pertechnétate et le complexe légèrement. C'est le fer divalent présent dans l'ascorbate de fer qui réduit presque entièrement le pertechnétate et le technétium réduit ne se réoxyde pas car il est sans doute complexé par l'acide ascorbique en excès. Nos expériences ont permis de déterminer les meilleures conditions de formation du complexe Tc-Fe-AAs ($C_{Fe^{2+}} > 10^{-3}$) et $C_{AAs} > C_{Fe^{+2}}$). Cette méthode de préparation d'un technétium réduit et faiblement complexé par l'acide ascorbique permet, en présence de molécules ayant un pouvoir de complexation important comme l'albumine ou le DTPA (acide éthylène diamine pentaacétique) de rompre les liaisons Tc(IV)- Acide ascorbique au profit de Tc(IV)- Albumine ou Tc(IV)-DTPA [10] d'où l'intérêt de ce "complexe" pour lui-même et comme source de technétium réduit pour la synthèse d'autres molécules radiopharmaceutiques.

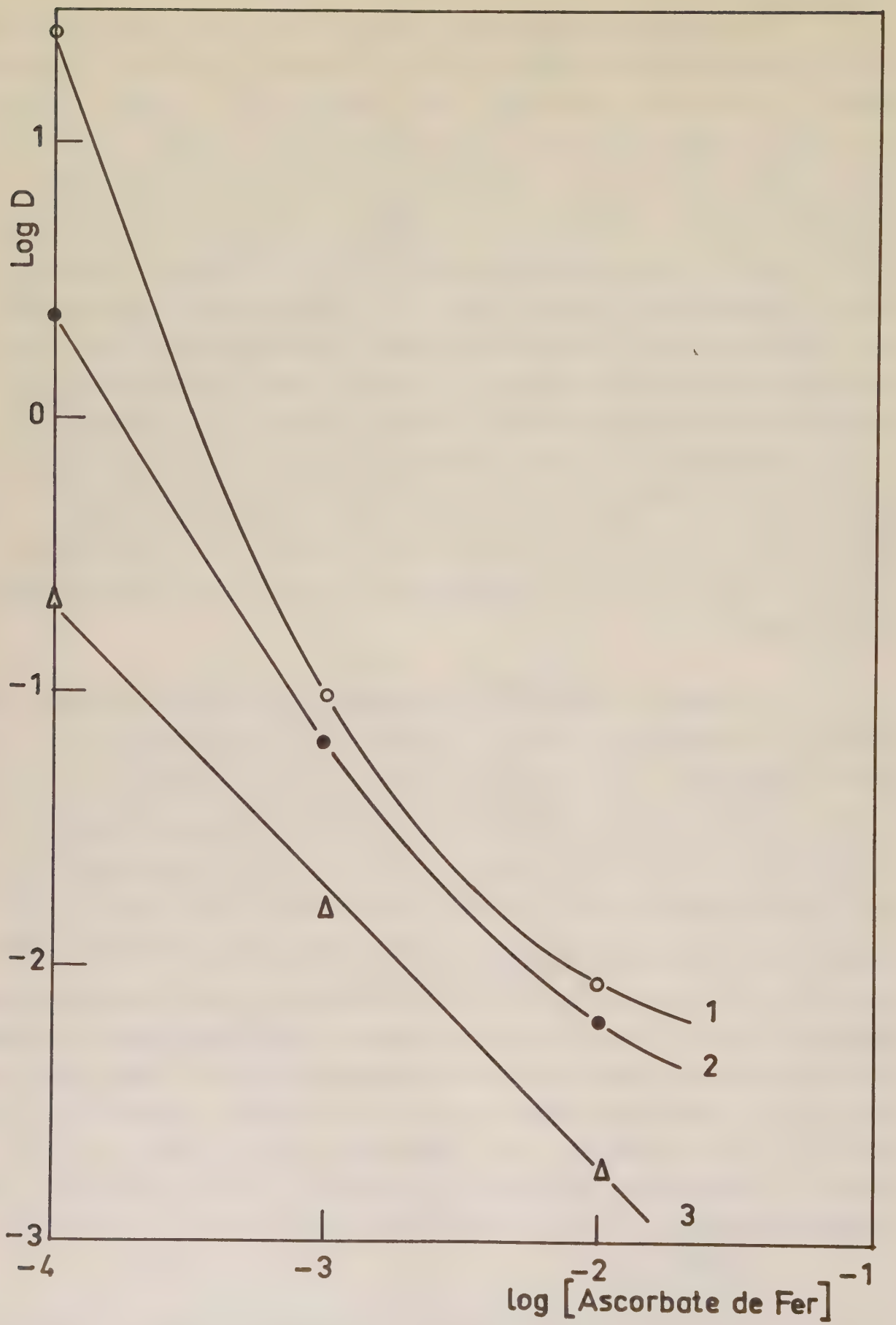


Figure 33 - Courbes déduites des précédentes pour des concentrations en TPA (1) 10^{-3}M (2) 10^{-4}M (3) 10^{-5}M.

CONCLUSION

Depuis sa découverte en 1937, le technétium est de plus en plus utilisé dans le domaine de la médecine nucléaire sous forme de solutions injectables de ^{99m}Tc pour scintigraphies. Cependant bien souvent la nature des espèces présentes dans ces solutions n'est pas élucidée, et l'étude de l'élément à l'échelle des indicateurs reste à développer sur bien des points. C'est ce qui nous a conduit à aborder l'étude de quelques aspects de la chimie du technétium en solution aqueuse extrèmement diluée en élément, puisque c'est dans ces conditions qu'il est principalement utilisé de façon pragmatique.

Nous avons d'abord étudié le comportement de ^{99m}Tc en milieux perchloriques qui sont les plus simples puisque pratiquement seul leur pH intervient pour fixer la nature des espèces en solution. La réduction de TcO_4^- par BH_4^- à pH > 7 en milieu perchlorique conduit à Tc(IV) sous forme radiocolloïdale (20 pour cent) et TcO_2 soluble (50 pour cent). L'acidification du milieu oxyde la fraction de Tc(IV) soluble. L'étude de solutions acides ne renfermant que la valence (IV) et exemptes de radiocolloïdes peut se faire en utilisant la technique de l'extraction en retour. Le technétium tétravalent est extrait par des phases organiques contenant ou non un chélatant (thénoyltrifluoroacétone-TTA ou acide di 2-éthylhexylphosphorique -HDEHP), à partir de solutions de Tc(VII) réduites par BH_4^- à pH > 7. Ces phases organiques sont ensuite opposées à des phases aqueuses $HClO_4$ 5.10^{-2}M à 3M et on étudie la variation du coefficient de distribution en fonction de la concentration en chélantant dans la phase organique et du pH. En l'absence de chélatant, l'espèce extraite est TcO_2. En présence de chélatants, l'interprétation des courbes $\log D = f(\log \overline{C}_{HA})$ et $\log D = f(\log [H^+])$ permet de conclure à l'existence et à l'extraction du cation $TcO(OH)^+$ sous les formes $TcO(OH)A$ et $TcO(OH)A_2H$ respectivement avec le TTA et le HDEHP. L'hydrolyse de ce cation conduit à TcO_2 :

$$TcO(OH)^+ + H_2O \rightleftarrows TcO_2 + H_3O^+$$

avec $K = \left[TcO_2\right]\left[H^+\right]/\left[TcO(OH)^+\right] \simeq 10^{-1}$

Cette valeur de la constante d'hydrolyse est approchée car l'évolution des espèces de Tc(IV) en phase aqueuse, vers la formation de radiocolloïdes et leur oxydation en Tc(VII) ne permet d'étudier que des systèmes proches de leur équilibre.

L'étude de la réduction de Tc(VII) en milieu chlorhydrique est plus délicate car les formes oxychlorées de Tc(IV) sont nombreuses. L'ion hexachlorotechnétate $TcCl_6^{--}$ existe dans les milieux très acides de HCl 12M jusqu'à HCl 1M. Ce complexe est très inerte. L'addition d'ions chlorures à des solutions ne renfermant que TcO_2 et $TcO(OH)^+$ conduit lorsque $\left[Cl^-\right]$ est inférieure à 1M, à une espèce neutre extractible dont le partage est nettement différent de TcO_2 : ce pourrait être $TcOCl_2$. Lorsque la concentration en Cl^- est supérieure à 1M, il y a formation d'une espèce comportant un atome de chlore de plus que celle qui se trouve dans la phase aqueuse : ce pourrait être $TcOcl_3^-$.

Nous avons également étudié le comportement du technétium lors de la formation du complexe "Tc-Fer-Acide ascorbique" utilisé en scintigraphie médicale. L'acide ascorbique seul ou le fer divalent seul réduisent faiblement le pertechnétate. L'addition de Fe^{2+} (ou de BH_4^-) à une solution de Tc(VII) et d'acide ascorbique conduit en revanche à un pourcentage élevé de Tc(IV). C'est donc l'ascorbate de fer (II) qui réduit le technétium heptavalent et l'excès d'acide ascorbique présent maintient le technétium sous son état réduit par formation d'un complexe faible Tc(IV) acide ascorbique. En présence de complexants forts il est alors possible de déplacer le Tc(IV) pour former de nouvelles molécules à usage radiopharmaceutique.

En conclusion cette étude montre que les méthodes d'analyse que nous avons utilisées, en particulier l'extraction par solvant, sont bien adaptées à l'étude d'un élément à l'échelle des indicateurs. On en a déduit la différence de comportement du technétium tétravalent suivant le milieu aqueux utilisé.

BIBLIOGRAPHIE

[1] C. PERRIER and E. SEGRE - J. Chem. Phys. 5, 712 (1937).
- Nature 140, 193 (1937).

[2] Committee on New Elements - Chem. Eng. News 27, 2996 (1946).

[3] C.E. MOORE - Science 114, 59 (1951).

[4] P.W. MERRILL - Science 115, 484 (1952)
- Astrophys. J. 116, 2166 (1952).

[5] B.T. KENNA and P.K. KURODA - J. Inorg. Nucl. Chem. 23, 142 (1961).

[6] P.V. HARPER, G. ANDROS and K.A. LATHROP - USAEC report ACRH 18 (1962)

[7] P.V. HARPER, K.A. LATHROP and A. GOTTSCHALK - USAEC report CONF 651111 (1966).

[8] M.A. DAVIS - J. Nucl. Med. 11, 313 (1970).

[9] S.H. YEH and J.P. KRISS - J. Nucl. Med. 8, 666 (1967).

[10] H.S. STERN, I. ZOLLE and J.G. McAFEE - IJARI 16, 283 (1965).

[11] C. FERRADINI, R. CARLIER, M. GENET et J. PUCHEAULT - Radiochem. Acta 12, 1 (1969).

[12] C.M. NELSON, G.E. BOYD and W.T. SMITH Jr - JACS 76, 348 (1954).

[13] K.V. KOTEGOV, O.N. PAVLOV and V.P. SHVEDOV - page 45 dans Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry n° 11 (1968). Academic Press.

[14] S. TRIBALAT - p. 155, Rhénium et Technétium (1957) - Gauthier-Villars.

[15] K. SCHWOCHAU - Angew. Chem. 76, 9 (1964).

[16] G.E. BOYD - J. Chem. Educ. 36, 3 (1959).

[17] S.K. MAJUMDAR, R.A. PACER and C.L. RULFS - J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 33 (1969).

[18] F.J. MILLER and P.F. THOMASON - Analyt. Chem. 32, 1429 (1960).

[19] F.J. MILLER and P.F. THOMASON - Analyt. Chem. 33, 404 (1961).

[20] G.B.S. SALARIA, C.L. RULFS and P.J. ELVING - Analyt. Chem. 36, 146 (1964).

[21] F. JASIM, R.J. MAGEE and C.L. WILSON - Talanta 2, 93 (1959).

[22] G.B.S. SALARIA, C.L. FULFS and P.J. ELVING - Analyt. Chem. 35, 983 (1963).

[23] I.B. GUERLIT - Conf. Genève VII P/671 (1955).

[24] M. LEDERER - page 11 - 5ème Symp. Int. Electroph. et Chromatog. Bruxelles 1968.

[25] M. LEFORT - Bull. Soc. Chim. page 882 (1963).

[26] B. GORSKI and H. KOCH - J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3565 (1969).

[27] A.E. JOHNSON and F. GOLLAN - J. Nucl. Med. 11, 564 (1970).

[28] B. GORSKI and H. KOCH - J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3831 (1970).

[29] R. COLTON and R.D. PEACOCK - Quart. Rev. 16, 299 (1962).

[30] L. OSSICINI, F. SARACINO and M. LEDERER - J. Chromatog. 16, 524 (1964).

[31] S.K. SHUKLA - J. Chromatog. 21, 92 (1966).

[32] S.K. SHUKLA - Ricerca Sci. 36, 725 (1966).

[33] M.J. WILLIAMS and T. DEEGAN - J. Chromatog. 54, 123 (1971).

[34] G.E. BOYD and Q.V. LARSON - J. Phys. Chem. 64, 988 (1960).

[35] O.H. HOWARD and C.W. WEBER - Analyt. Chem. 34, 530 (1962).

[36] J. STARY - Solvent Extraction of Metal Chelates - 1964 - Perg.Press

[37] Y. MARCUS - Ion exchange and Solvent extraction of Metal Complexes. 1969 - Wiley Interscience.

[38] C. DUBUQUOY, R. GUILLAUMONT et G. BOUISSIERES - Radiochim. Acta 81, 49 (1967).

[39] V.S. ULYANOV and R.A. SVIRIDOVA - Radiokhimya 5, 419 (1963).

[40] J.E. STAPLETON, R.W. ODELL, M.R. McKAMEY - The Am. J. Roetgenology 101, 152 (1967).

[41] S. TRIBALAT et J. BEYDON - Anal. Chim. Acta 8, 22 (1953).

[42] R.H. BUSEY - USAEC report ORNL 2782 (1959).

[43] K. HENNIG, P. WOLLER and P. KNOLL - Forts. Roetgen. and Nucl. Med. 109, 366 (1968).

[44] W. ECKELMAN, G. MEINKEN and P. RICHARDS - J. Nucl. Med. 12, 596 (1971).

[45] I. KAZEM and W. MAIER-BORST - Nuclear Medizin 5, 404 (1966).

[46] M. AL. KAYSSI, R.J. MAGEE and C.L. WILSON - Talanta 9, 125 (1962).

[47] G.B.S. SALARIA, C.L. RULFS and P.J. ELVING - Talanta 10, 1159 (1963).

[48] E. LEDERER - Chromatographie en chimie organique et biologique 1960 - Masson.

[49] J. DALZIEL, NAIDA S. GILL, R.S. NYHOLM and R.D. PEACOCK - J. Chem. Soc. p. 4012 (1958).

Vu et approuvé

Orsay, le 14 juin 1973

Le Vice-Président du Centre d'Orsay